



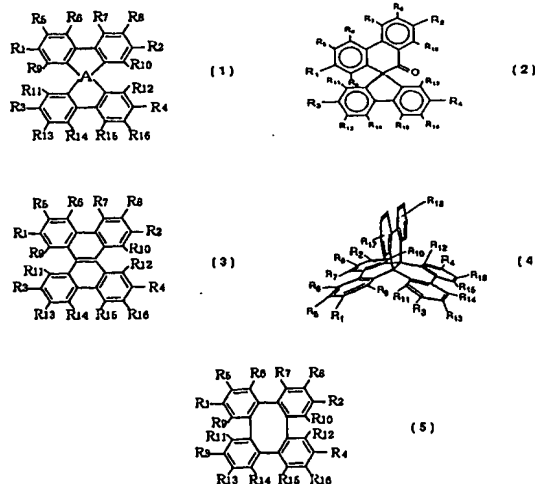
PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類7 C09K 11/66, H05B 33/14, 33/22	A1	(11) 国際公開番号 WO00/27946 (43) 国際公開日 2000年5月18日(18.05.00)
(21) 国際出願番号 PCT/JP99/06290 (22) 国際出願日 1999年11月11日(11.11.99) (30) 優先権データ 特願平10/321080 1998年11月11日(11.11.98) JP 特願平11/65683 1999年3月11日(11.03.99) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 株式会社 豊田中央研究所 (KABUSHIKI KAISHA TOYOTA CHUO KENKYUSHO) [JP/JP] 〒480-1192 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道 41番地の1 Aichi, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 時任静士(TOKITO, Shizuo)[JP/JP] 野田浩司(NODA, Koji)[JP/JP] 藤川久喜(FUJIKAWA, Hisayoshi)[JP/JP] 石井昌彦(ISHII, Masahiko)[JP/JP] 多賀康訓(TAGA, Yasunori)[JP/JP] 〒480-1192 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道 41番地の1 株式会社 豊田中央研究所内 Aichi, (JP)		木村 真(KIMURA, Makoto)[JP/JP] 〒455-0885 愛知県名古屋市区八百島2-401 Aichi, (JP) 沢木泰彦(SAWAKI, Yasuhiko)[JP/JP] 〒470-0131 愛知県日進市岩崎町石兼56-404 Aichi, (JP) (74) 代理人 弁理士 吉田研二, 外(YOSHIDA, Kenji et al.) 〒180-0004 東京都武蔵野市吉祥寺本町1丁目34番12号 Tokyo, (JP) (81) 指定国 JP, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE) 添付公開書類 国際調査報告書

(54) Title: ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

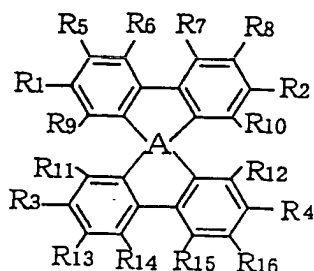
(54) 発明の名称 有機電界発光素子



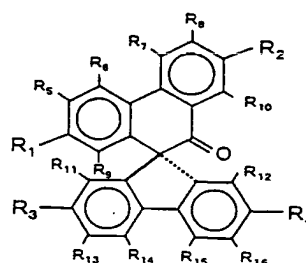
(57) Abstract

An organic EL element comprising an anode, a cathode, and one or more organic compound layers sandwiched therebetween, wherein at least one of the organic compound layers comprises an organic compound represented by chemical formula (1), specifically any of the chemical formulae (2), (3), (4) and (5). By incorporating desired substituents as R₁ to R₄, the compound can be made to have one or more of a hole-transporting function, luminescent function, and electron-transporting function. Since the molecule is apt to be nonplanar because of its structure, the compound is less apt to crystallize and has a high glass transition temperature. Therefore, when used in an organic EL element, the compound contributes to an improvement in element life.

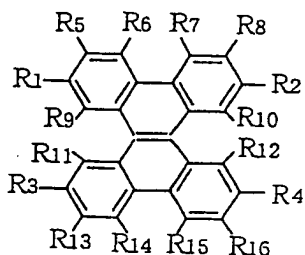
陽極と陰極とこれらに挟持された一層または複数の有機化合物層とからなる有機EL素子において、この有機化合物層のうち少なくとも一層に、化学式(1)、具体的には化学式(2)～(5)で示される有機化合物を用いる。これらの化合物は、 $R_1 \sim R_4$ として所望の置換基を導入することで正孔輸送機能、発光機能、電子輸送機能又はこれらの複合機能を発揮させることができる。また化合物が構造上非平面になりやすいため、結晶化し難くガラス転移温度の高い有機化合物となり、有機EL素子に用いた場合の素子寿命の向上に寄与する。



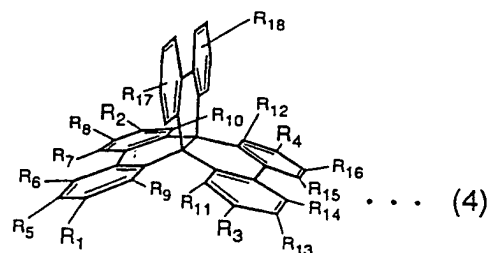
... (1)



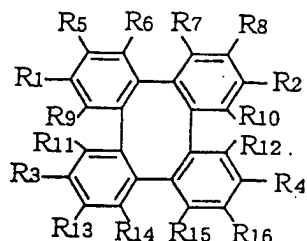
... (2)



... (3)



... (4)



... (5)

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦
AL アルバニア
AM アルメニア
AT オーストリア
AU オーストラリア
AZ アゼルバイジャン
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ
BB バルバドス
BE ベルギー
BF ブルキナ・ファソ
BG ブルガリア
BJ ベナン
BR ブラジル
BY ベラルーシ
CA カナダ
CF 中央アフリカ
CG コンゴ
CH スイス
CI コートジボアール
CM カメルーン
CN 中国
CR コスタ・リカ
CY キューバ
CZ チェコ
DE ドイツ
DK デンマーク

DM ドミニカ
EE エストニア
ES スペイン
FI フィンランド
FR フランス
GA ガボン
GB 英国
GD グレナダ
GE ジョージア
GH ガーナ
GM ガンビア
GN ギニア
GW ギニア・ビサウ
GR ギリシャ
HR クロアチア
HU ハンガリー
ID インドネシア
IE アイルランド
IL イスラエル
IN インド
IS アイスランド
IT イタリア
JP 日本
KE ケニア
KG キルギスタン
KP 北朝鮮
KR 韓国

KZ カザフスタン
LC セントルシア
LI リヒテンシュタイン
LK スリ・ランカ
LR リベリア
LS レソト
LT リトアニア
LU ルクセンブルグ
LV ラトヴィア
MA モロッコ
MC モナコ
MD モルドヴァ
MG マダガスカル
MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア
共和国
ML マリ
MN モンゴル
MR モーリタニア
MW マラウイ
MX メキシコ
NE ニジェール
NL オランダ
NO ノルウェー
NZ ニュー・ジージーランド
PT ポーランド
RO ルーマニア

RU ロシア
SD スーダン
SE スウェーデン
SG シンガポール
SI スロヴェニア
SK スロヴァキア
SL シェラ・レオネ
SN セネガル
SZ スワジランド
TD チャード
TG トーゴ
TJ タジキスタン
TZ タンザニア
TM トルクメニスタン
TR トルコ
TT トリニダード・トバゴ
UA ウクライナ
UG ウガンダ
US 米国
UZ ウズベキスタン
VN ヴェトナム
YU ユーゴスラヴィア
ZA 南アフリカ共和国
ZW ジンバブエ

明 細 書

有機電界発光素子

技術分野

本発明は、有機電界発光素子（以下、有機EL素子という）、特にその有機化合物層の材料に関する。

背景技術

現在の情報メディアの急速な発展に伴いできるだけ多くの情報を正確に、かつ快適に人間に伝えるためのディスプレイデバイスへの革新的要求はとどまるところを知らない。この様な中で自発光性の有機EL素子は、高速応答、高輝度、省電力、省スペースなどの特徴を備えており、次世代のフラットパネルディスプレイや平面光源などの素子として注目され、研究が進められている。

有機化合物を発光層に用いた有機EL素子は、高輝度発光が実現できるという特徴があり、透明な陽極上に形成されたわずか100nm程度の厚みの蛍光性有機層と、金属陰極とからなる薄膜素子に数Vの直流電圧を印加すると1A/cm²近い大きな電流を素子に流すことができ、実用化に向けて研究が進められている。

しかし、有機EL素子の安定性と耐久性が不十分であり、他のディスプレイと競合していく上では、これらの改善が不可欠である。

有機EL素子の安定性や耐久性は、素子を構成する有機薄膜の膜構造の安定性が重要であることが知られている。通常、有機薄膜は、アモルファス状態で形成され、安定にそのアモルファス状態を保持できる材料であることが望まれる。有機化合物では、ガラス転移温度T_gを超えると、アモルファス状態から結晶化が始まり、分子運動が活性化して不安定になってしまう。従って、より安定な有機薄膜を得るには、融解する温度T_mはもちろんのこと、ガラス転移温度T_gが高く、耐熱性に優れた材料の開発が必要である。

現在知られている有機EL素子として、代表的な構成は、例えば図1に示す4種類が挙げられる。陰極と陽極との間に挟まれる有機化合物層は、用いる有機材

料の特性によって最適な素子構成は異なってくる。例えば、図1 (a) の素子では、単層の発光層 (EML) が陰極と陽極との間に配置され、この発光層自体が電子輸送層 (ETL) や、正孔輸送層 (HTL) の機能を兼ねている。図1 (b) の素子は、発光層が電子輸送層を兼用し、正孔輸送層から発光層内に正孔が供給されて発光が起こる。図1 (c) の素子では、電子輸送層に陰極から電子が供給され、正孔輸送層を兼用する発光層に陽極からの正孔が供給され、発光層と電子輸送層との界面付近で発光が起こる。更に、図1 (d) の素子は、発光層へ電子輸送層から電子が供給され、正孔輸送層から正孔が供給され、電子と正孔とが発光層中で再結合して発光する。そして、現在、このような様々な構成の素子の有機層としてそれぞれ適した有機化合物が提案されつつある。

有機薄膜を構成する有機化合物層は、上述のように正孔輸送機能化合物、電子輸送機能化合物、発光機能化合物が用いられ、一つの化合物で前記の特性を持つことが望ましいが (図1 (a) 参照)、通常はそれらを積層して形成される (図1 (b) ~ (d) 参照)。

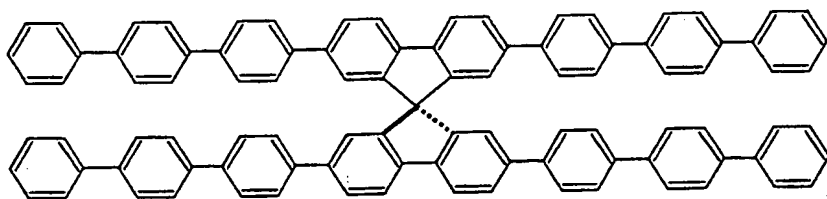
代表的な正孔輸送材料として、芳香族アミン化合物がある。特に、トリフェニルアミンの2量体であるTPD (トリフェニルアミンダイマ) は、代表的な正孔輸送材料として知られている。このTPDは真空蒸着によって容易に均質なアモルファス薄膜を基板上に形成できる。しかし、TPDは、ガラス転移温度 T_g が、約60℃と低く、室温条件下でも長時間経つと結晶化が起こり、不均一な膜に変化してしまうという問題が存在する。上述のように結晶化に伴う膜構造の変化は、EL素子の寿命に直接影響する。そこで安定な膜構造を維持することのできるガラス転移温度 T_g の高い正孔輸送材料を提供することが要求されている。

電子輸送材料についても同様なことがいえる。この電子輸送材料としては、オキサジアゾール (PBD、BND) やトリアゾール構造 (TAZ) を含む化合物が知られているが、これらの材料の多くも、ガラス転移温度 T_g が低く結晶化しやすい。従って、これらを電子輸送材料として用いて安定な素子を得ることが難しい。また、駆動電圧が高くなることや耐久性の点で問題があるとの指摘もある。

有機薄膜を構成する材料の T_g を高める方法として、化合物の分子構造に分岐や、非平面性を導入することで、分子間の凝集力を小さくして結晶性を低下させ

る方法や分子量を高める方法が提案されるようになってきた。例えば、スターバースト状やスピロ構造、直線的な多量体などの化合物がその代表である。特に、このスピロ構造は著しく非平面的な分子構造となり、耐熱性の高い材料が開発できる。例えば、トリフェニルアミンやオキサジアゾールさらにはオリゴフェニレンのスピロ化合物は、正孔輸送、電子輸送、発光材料となる。

例えば、最近、ヘキスト社から分子構造に分岐状、非平面性を導入することで分子間の凝集力が小さくなり、結晶性を低下させるスピロ構造を取り入れた化合物が紹介された (Polymer Preprints 38(1997)349)。ここで紹介された化合物は、下記化学式に示すように、同じ構造単位を 2 つ結合したものであり、1 つの性質しか示さない。

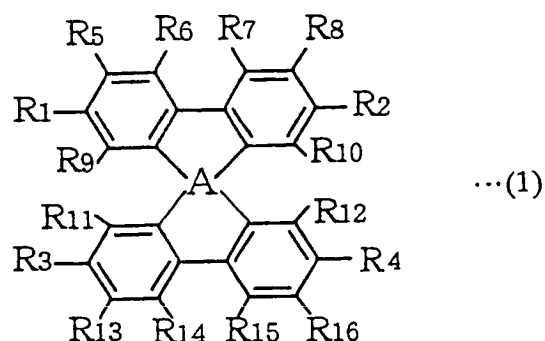


上記スピロ化合物は構造的には優れた安定性を有するが、この材料は分子構造上の融通性がなく（多様性に乏しく）、電子的な面では十分な特性の材料ではない。基本単位が電子輸送性の場合は電子輸送性のみしか有さず、発光性の場合は発光性のみの性質しか発揮しないため専用に別の新規な化合物を開発しなければならない。

発明の開示

本発明は、上記の事情に鑑みてなされたもので、電子輸送性、正孔輸送性、発光性等を有機材料の特性として自由に組み込むことができ、耐熱性に優れた新たな有機材料を提供することを目的とする。

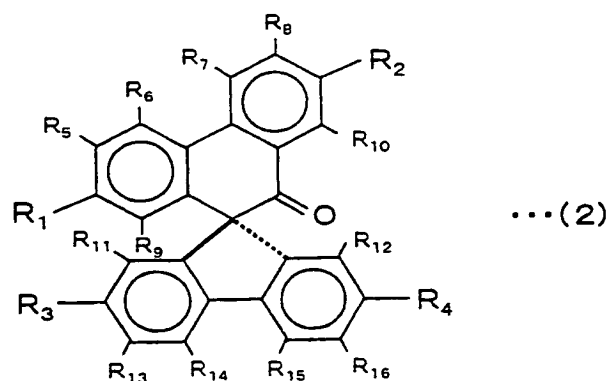
本発明の電界発光素子は、陽極と陰極と、及びこれらに挟持された一層または複数の有機化合物層を備える有機 EL 素子であり、前記有機化合物層のうち少なくとも一層が化学式 (1)



で表される 2 つのビフェニル誘導体が結合した構造の有機化合物を含むことを特徴とする。

但し、本発明において、上記 [A] は、単一の炭素原子のみからなるものは含まない。即ち化学式 (1) の化合物は、2 つのビフェニル誘導体が直接スピロ結合している構造を含まない。言い換えると上記 [A] は、(i)炭素原子 2 以上、又は(ii)炭素原子 1 以上と所望置換基又は炭素以外の原子との組合せ、又は(iii)原子は介在せず、2 つのビフェニル誘導体が複数箇所直接接続している構成を意味する。また、このような構造の有機化合物では、2 つのビフェニル誘導体の互いに近接する置換基が、干渉し合い、立体障害を発生させる。このため、2 つのビフェニル誘導体が同一平面内に存在せず、ねじれた非平面的構造となる。あるいは、2 つのビフェニル誘導体が同一平面内に存在しても、置換基がその平面からねじれた構造をとる。その結果、分子間の凝集力を低下させることができ、結晶性が低く高いガラス転移温度及び融点を備えた安定性の高い化合物を得ることが可能となる。

また、本発明では、上記化学式 (1) の [A] の部分がケトン (カルボニル基) を介して結合したような、下記化学式 (2)



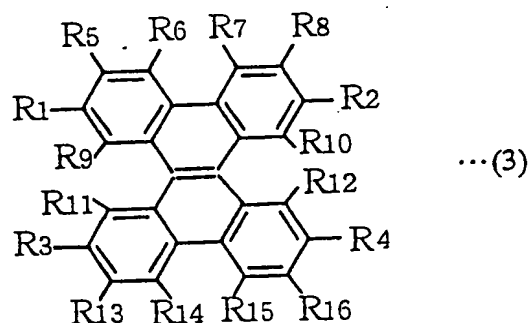
で表される有機化合物を有機EL素子の有機化合物層のうち少なくとも一層に含むことを特徴とする。

上記化学式(2)の化合物は、基本骨格が非対称なスピロ化合物であり、非対称スピロ化合物を構成する基本骨格のうち一方の骨格はフルオレン骨格であるが、これと対をなす骨格はフルオレン骨格以外の分子構成を備え、これにより非対称なスピロ化合物が形成されている。このように基本骨格が非対称なスピロ化合物であることにより、化学式(2)中の所望の基(例えば、 $R_1 \sim R_4$)を、材料の用途に応じた置換基とすることで化学式(2)の化合物を有機電界発光素子用の様々な有機材料として用いることが容易となる。

また、もちろん化学式(2)に示す化学物質は、分子構造に分岐状、非平面性が導入されており分子間の凝集力が小さく、結晶性を低下させることが可能であり、ガラス転移温度の高い耐熱性に優れた安定な材料である。

更に、本発明では、化学式(2)中のフルオレン骨格と対をなす構造体中には、シクロヘキサノン(cyclohexanone)がその骨格中に含まれている。そして、このシクロヘキサノンのカルボニル基の存在により、有機電界発光素子の有機材料層として用いた場合に、電極として用いられる透明電極(例えばITO: Indium Tin Oxide)に対する有機材料層の密着性が高まり、素子の耐久性の向上を図ることが可能となっている。

本発明の他の特徴は、有機EL素子の有機化合物層のうち少なくとも一層が下記化学式(3)



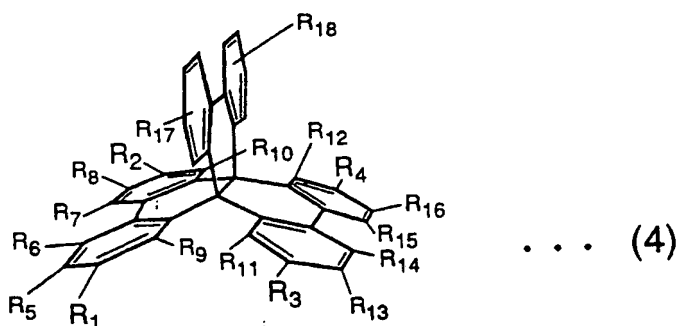
で表される有機化合物を含むことである。

この化学式(3)の化合物は、上記化学式(1)の[A]が2重結合であって、

2つのビフェニル誘導体がこの2重結合を介在して結合した構造を備える。

この化学式(3)の化合物は、共役系が広く延びて発達した構成である。このような共役系が発達している化合物では π 電子系が分子全体に広がっており、高い発光効率が実現され、また正孔輸送性、電子輸送性の面で高い機能が期待できる。

本発明の他の特徴は、有機EL素子の有機化合物層のうち少なくとも一層が下記化学式(4)



で表される有機化合物を含むことである。

この化学式(4)の化合物は、上記化学式(1)の[A]が3番目のビフェニル(その誘導体を含む)を有し、3次元的構造を有するため、非常に高いガラス転移温度 T_g を有し、薄膜化した場合にも非常に結晶化し難い安定な有機化合物層を得ることができる。

また、本発明の他の特徴は、上記化学式(1)、より具体的には化学式(2)、(3)及び(4)のいずれかで示される有機化合物を正孔輸送機能を備えた発光層材料として用いることである。

本発明では、例えば $R_1 \sim R_4$ に所望の置換基を導入することで、正孔輸送機能を備えた非常に発光効率の高い有機化合物を得ることができる。この正孔輸送機能と発光機能を有する有機化合物は、例えば電子輸送層との2層構造で有機EL素子の有機化合物層を構成することができる。このような2層構造の場合、発光層と陰極との間の電子輸送層が存在することにより、発光層で電子と正孔とが再結合して発生した励起子が、電子輸送層中を移動して陰極に到達し、陰極界面で発光に寄与することなく消失してしまう可能性が低くなる。このため、電子輸送

層を兼用する発光層にて発光させた場合よりも、高い発光効率を実現できる。

上記化学式(1)～(4)において置換基 $R_1 \sim R_{16}$ (化学式(4)では更に R_{17} 及び R_{18})、特に $R_1 \sim R_4$ として所望の性質の置換基を導入することでこのような例えば正孔輸送機能と発光機能、電子輸送機能と発光機能など、単一の有機化合物に複数の機能を付与することも可能である。

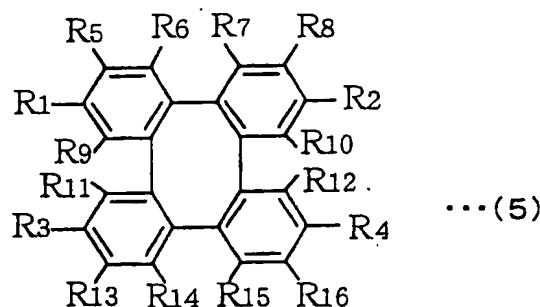
本発明の更に別の特徴は、上記化学式(1)から前記化学式(4)までのいずれかで示される有機化合物を、ホスト材料中にドーピング材料が注入されて構成される発光層中の前記ホスト材料として用いる。

導入する置換基 $R_1 \sim R_4$ の選択により、このように発光層のホスト材料として使用することも可能であり、材料の選択により発光色の調整や発光効率の向上などを図ることができ、高輝度、高効率で発光可能な有機EL素子を実現することが可能となる。

本発明の他の特徴は、有機EL素子において、上記化学式(1)から前記化学式(4)までのいずれかで示される有機化合物を第1発光層の発光材料に含む第1発光層と、該第1の発光層とは別の材料を含む第2発光層とを備え、前記第1発光層からの光と前記第2発光層からの光との混合光を素子発光光として用いることである。

このように第1発光層と第2発光層とから得られる光を共存させることで、所望の混合色、例えば白色発光を本発明の有機化合物と他の化合物とを用いて実現することができる。

また、本発明の他の特徴は、有機EL素子の有機化合物層のうち少なくとも一層が、下記化学式(5)



で表される有機化合物を含むことである。

この化学式（５）に示す化合物は、上記化学式（１）の〔Ａ〕が、原子が介在せず２つのビフェニル誘導体が複数箇所（２カ所）で互いに直接結合したオルトテトラフェニレン骨格を備える。

また、本発明の他の特徴は、上記化学式（５）で示される有機化合物を陽極からの正孔を発光層へと輸送する正孔輸送層材料として用いることである。

本発明において、上記化学式（５）に示す化合物は、その複数の置換基 $R_1 \sim R_{16}$ の内、特に、置換基 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 として、所望の基を導入することで、これらの化合物に正孔輸送性や、発光性又は電子輸送性を与えることが可能である。更に、例えば発光性と正孔輸送性等の複数の性質を与えることも可能であり、これらの化合物は、有機ＥＬ素子用の様々な有機材料として用いることが容易となる。

また本発明において上記化学式（１）～（５）に示す化合物の置換基 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 は、例えば後述する表１のような組合せが適用可能であるが、それぞれ水素、アルキル基、アルコキシ基、フェニル基、置換フェニル基、ジフェニルアミノ基、ジアリールアミノ基、あるいは複素環基、置換複素環基などから選ぶことができる。また、化学式（１）～（５）の他の基 $R_5 \sim R_{16}$ （化学式（４）の場合は更に R_{17} 及び R_{18} ）は、特に限定されない。

また、化学式（１）～（３）及び（５）で示される化合物は、２つのビフェニル誘導体が、置換基 R_9 と R_{11} 、 R_{10} と R_{12} との存在により立体障害を起こす（化学式（２）の化合物では主として近接する置換基 R_9 と R_{11} による立体障害）。このため、２つのビフェニル誘導体は同一平面内に存在しない。また、 R_{14} と R_{15} 、 R_6 と R_7 も立体障害を発生させる。従って、化学式（１）～（３）及び（５）に示すような化合物は、ねじれた非平面的構造を有し、この非平面的構造のため分子間の凝集力を小さく、かつ、結晶性を低下させることができ、高いガラス転移温度 T_g と、高い融点 T_m が得られ、耐熱性に優れ、安定な材料である。従って、この有機化合物を有機層の材料として単独又は他の有機化合物材料と共用することで、有機層の安定性を向上させることが可能となる。もちろん、上述のように３次元的な構造の化学式（４）の有機化合物においては、 $R_1 \sim R_{16}$ と、 R_{17} 及び R_{18} によらずに非平面的で高い熱安定性を有する。

図面の簡単な説明

図1の(a)、(b)、(c)及び(d)は、有機EL素子の代表的な構成例を示す図である。

図2は、本発明の有機化合物層を用いた有機EL素子の構成例を示す図である。

図3は、本発明の実施例1に係る有機化合物(6)を用いた有機EL素子に対する印加電圧と発光輝度との関係を示す図である。

図4は、本発明の実施例1に係る有機化合物(6)を用いた有機EL素子に供給した電流の密度と発光輝度との関係を示す図である。

図5は、実施例2に係る有機化合物(9)の ^1H NMRスペクトルを示す図である。

図6は、実施例2に係る有機化合物(9)の ^{13}C NMRスペクトルを示す図である。

図7は、実施例2に係る有機化合物と従来知られたTPDを用いた有機EL素子の電流密度に対する発光効率を示した図である。

図8は、実施例3-5の有機EL素子構成を示す概略断面図である。

符号の説明

10 透明基板(ガラス基板)、12 透明電極(ITO、陽極)、18 金属電極(陰極)、20 有機化合物層、22 正孔輸送層、24 発光層、30 第1発光層、32 Alq₃層、34 第2発光層、36 電子輸送層。

発明を実施するための最良の形態

以下、図面を用いてこの発明の好適な実施の形態（以下実施形態という）について説明する。

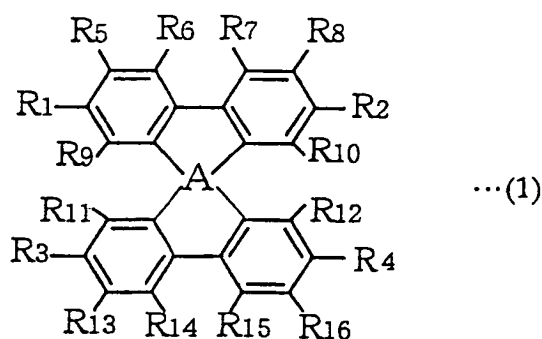
本発明の実施形態に係る有機EL素子は、上記図1（a）～（d）のような原理で発光するが、その基本的な構造は例えば図2に示す通りである。

図2において、有機EL素子は、透明基板10上に第1電極12と、電界の印加により発光する有機化合物層20と第2電極18とが順に積層されて構成されている。

透明基板10としては、ガラス基板、透明セラミックス基板、ダイヤモンド基板等を用いることができる。第1電極12は、高い光透過性および導電性を有する透明電極が用いられ、例えば、ITO（Indium Tin Oxide）、 SnO_2 、 In_2O_3 、ポリアニリン等の薄膜材料を用いることができる。

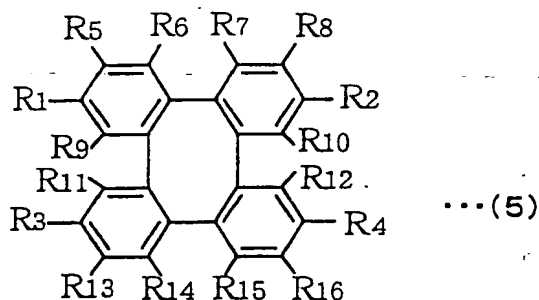
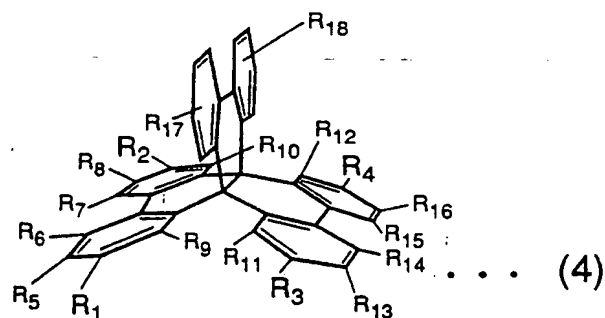
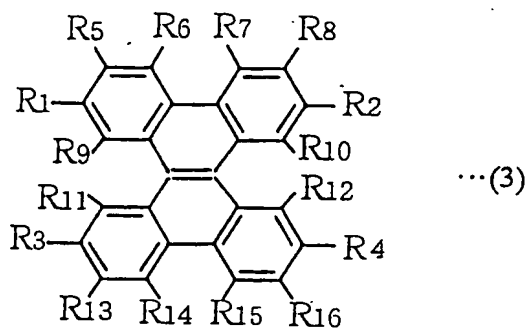
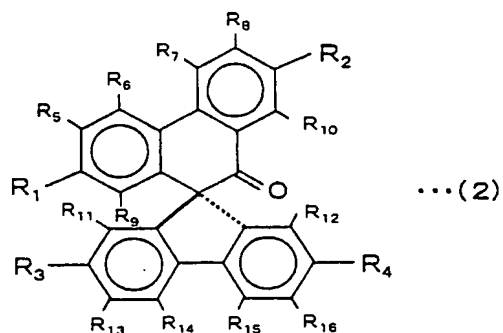
有機化合物層20は、例えば発光層の単層構造、正孔輸送層と発光層の2層構造、正孔輸送層と発光層と電子輸送層の3層構造などから構成でき、単層、多層どちらで構成されてもよい。そして、この有機化合物層20の厚みは例えば数十から数百nm程度である。また、図2の例では、有機化合物層20は、正孔輸送層22と、発光層24の2層構造を備えている。

本発明において、この有機化合物層20の少なくとも一層には、化学式（1）



で示される有機化合物を用いる。

より具体的には、上記化学式（1）の有機化合物は、後述する本発明の実施形態に係る化学式（2）～（5）



などで示される。

これらの有機化合物は、発光材料やドーピング材料、正孔輸送材料、電子輸送材料として、又は例えば正孔輸送材料兼用の発光材料などとして有機化合物層 20 の少なくとも一部に用いられている。これら本発明に係る有機化合物と共に有機化合物層 20 に用いることのできる材料は、一般的に知られる電子輸送機能分子、発光機能分子、正孔輸送機能分子、マトリックス、バインダー、あるいはこれらの機能を兼ね備えた分子である。本発明の化合物を含む上記正孔輸送層、発光層、電子輸送層などの有機化合物層 20 は、真空蒸着法で形成するか、溶液から成膜することができる。

有機化合物層 20 の上に形成されている第 2 電極 18 は、一般に、金属電極であり、Mg、Ag、Ca、Li、Al、In などの金属やそれらの合金電極を用いることができる。また、陰極として機能する金属層と、有機化合物層との間に極く薄いアルカリ金属やアルカリ土類金属のフッ化物やそれらの酸化物を挿入し、

これらの多層構造を金属電極としてもよい。

以上のような構成の有機EL素子において、透明電極12を陽極として、金属電極18を陰極として用い、これらの電極から正孔及び電子を有機化合物層20に注入することで、本発明に係る有機化合物を含む有機化合物層20内で注入された正孔と電子が再結合し、発光が起こる。

[化学式(1)で示される有機化合物の説明]

構造Aに関して

上記化学式(1)の[A]は、単一の炭素原子のみからなる構造は含まない。即ち上記化学式(1)の化合物は、2つのビフェニル誘導体が直接スピロ結合している構造を含まない。つまり、[A]は、(i)炭素原子2以上、又は(ii)炭素原子1以上と所望置換基又は炭素以外の原子との組合せ、又は(iii)原子は介在せず、2つのビフェニル誘導体が複数箇所直接接続している構成を意味する。

[A]が炭素の1重結合である場合、 π 電子は、2つのビフェニル誘導体部分のそれぞれに局在することになる。例えば、化学式(2)及び(5)等々に示される化合物がこの構造に相当する。

[A]が、炭素の2重結合であり、2つのビフェニル誘導体が共役系で結合した構造では、 π 電子が分子全体に広がり、優れた蛍光性を発揮する。例えば、化学式(3)に示されるようなベンゾクリセン誘導体(Dibenzo[g,p] chrysene)がこのような構造に相当する。

[A]の部分に更にビフェニル誘導体を加えて3次元的なプロペラ構造とすることもでき、このような構造では非常に結晶化し難く高いガラス転移温度 T_g を有する有機化合物を得ることができる。例えば化学式(4)に示されるような化合物がこの構造に相当する。

置換基 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 について

置換基 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 を変化させることにより、用途に応じた電子的性質を化合物に付与することができる。例えば $R_1 \sim R_4$ の全てにジフェニルアミノ基(NPh_2-)を導入すると、高い正孔輸送性が実現できる。化合物によっては正

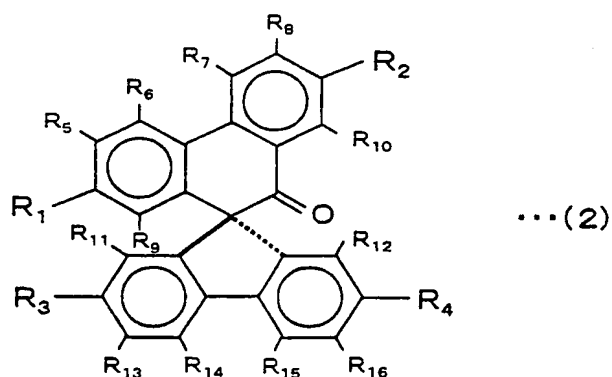
孔輸送性と共に発光性を発揮する。また、 $R_1 \sim R_4$ として、例えばオキサジアゾール基や、トリアゾール基等を導入すると電子輸送性を発揮させることができる。更に、 R_1 と R_2 の位置に例えばジフェニルアミノ基とオキサジアゾール基の一方を導入し、 R_3 と R_4 の位置に、ジフェニルアミノ基とオキサジアゾール基の他方を導入することで、正孔輸送性と電子輸送性の両方の性質（バイポーラ）を備えた化合物が実現可能である。

また、置換基 $R_1 \sim R_4$ として大きな（バルキー）な置換基を採用すると、お互いの置換基が干渉し合い、立体障害を生じ、化合物はねじれた立体構造を備えることとなる。このようなねじれ構造は、有機化合物の結晶化を抑えることができ、ガラス転移温度 T_g や融点 T_m の高い化合物が得られる。従って、このような化合物を用いて有機EL素子を作成することにより、素子の耐熱性を向上することが可能となる。なお、立体障害は、上記置換基 $R_1 \sim R_4$ によらずに、近接する R_9 と R_{11} 、 R_{10} と R_{12} との間で起こさせることもできる。

〔実施形態 1〕

次に本発明の有機EL素子の有機化合物層20に用いられる本実施形態1の有機化合物について説明する。

本実施形態 1 に係る有機化合物は、下記化学式 (2)



に示すように非対称スピロ化合物であり、スピロ化合物を構成する一方の骨格がフルオレン骨格で、他方がこのフルオレン骨格以外の骨格を備えることにより、基本骨格に非対称性が付与されている。上記化学式(2)の $R_1 \sim R_4$ は、互いに同じ種類の置換基を用いても、異なる種類の置換基を選択して結合させてもよい。

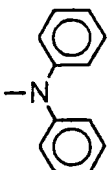
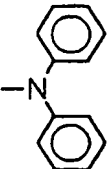
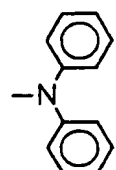
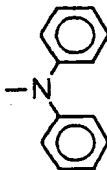
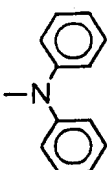
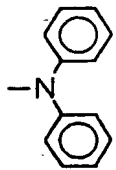
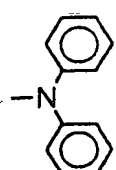
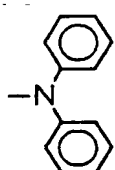
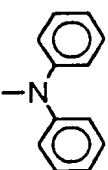
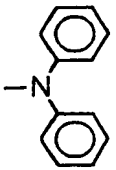
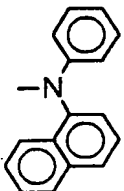
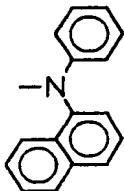
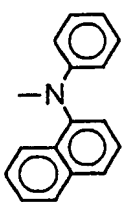
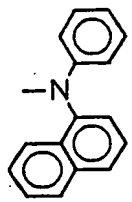
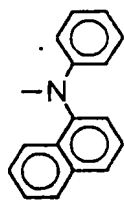
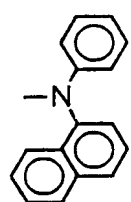
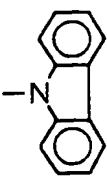
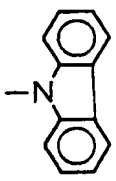
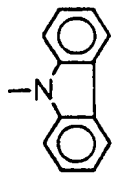
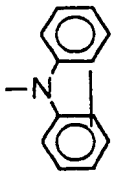
採用する置換基によって、有機化合物層の材料として用いた場合に、正孔輸送性、電子輸送性、発光性などの機能や、これらの複数の性質を兼用する機能を適宜付与することが可能となる。また、非平面的な分子構造であるため、ガラス転移温度 T_g が高く、耐熱性に優れた材料を提供することが可能となる。

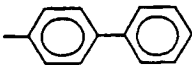
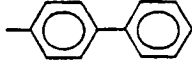
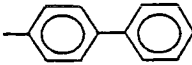
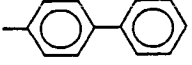
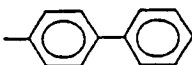
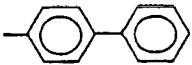
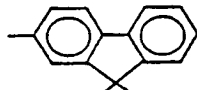
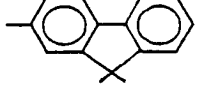
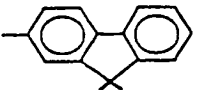
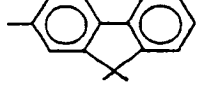
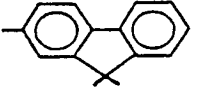
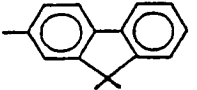
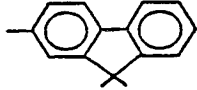
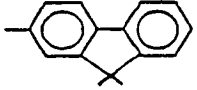
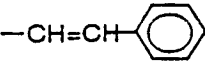
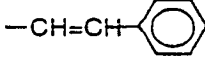
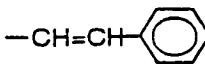
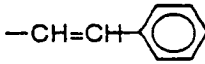
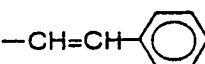
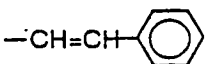
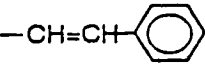
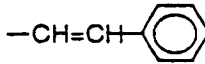
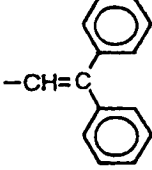
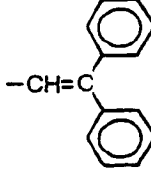
この非対称スピロ化合物は、例えば、オキサジアゾール基を用いた構造（後述する表 1 の 21 行）とすると、電子輸送材料となる。また、後述するように、 $R_1 \sim R_4$ が全てジフェニルアミノ基（ Ph_2N 基）である場合（表 1 の 3 行目）は正孔輸送機能を備えた発光材料となる。また、 $R_1 \sim R_4$ が全てジフェニルビニル基の場合は（表 1 の 18 行目）発光材料とすることができる。もちろん、所望の置換基を付加することで電子輸送機能を備えた発光材料、あるいは正孔輸送機能を備えた発光材料などとしても使用可能である。

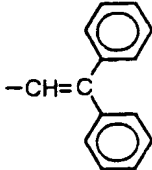
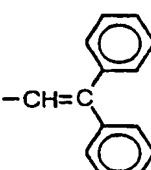
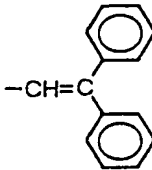
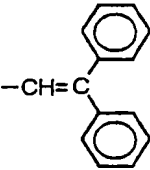
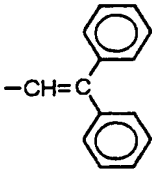
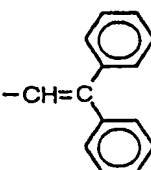
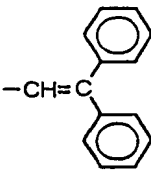
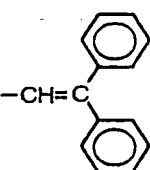
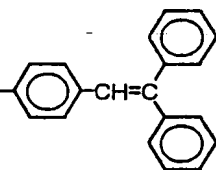
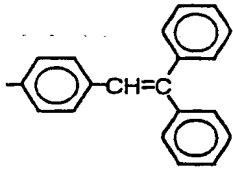
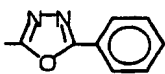
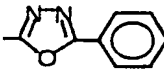
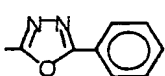
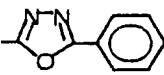
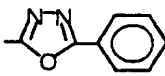
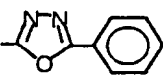
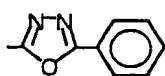
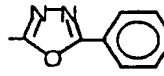
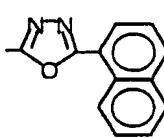
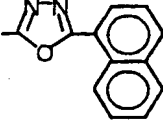
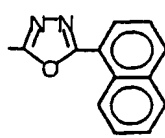
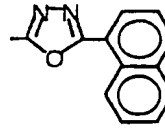
化学式（2）の $R_1 \sim R_4$ として適用可能な置換基の種類は、例えば、水素、アルキル基、フェニル基、置換フェニル基、ジフェニルアミノ基、ジアリールアミノ基、あるいは複素環基、置換複素環基から選ぶことができ、置換フェニル基や縮合多環芳香環基、置換複素環基を適宜選択することにより、電子的、光学的物性を制御することができる。また、フェニル基、複素環基にはアルキル基、アルコキシ基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、カルボニル基、スルホニル基、水酸基が結合していてもよい。

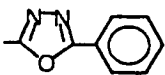
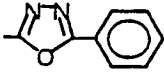
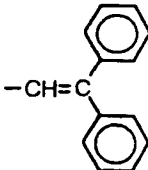
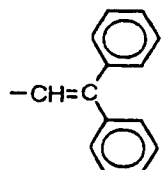
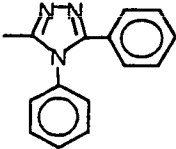
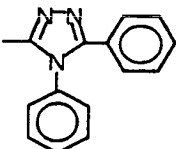
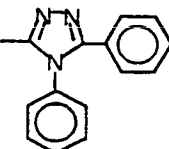
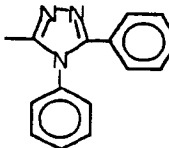
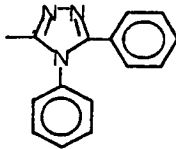
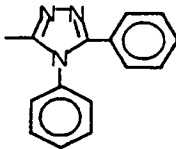
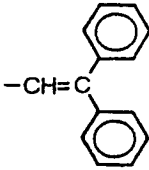
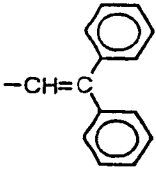
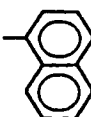
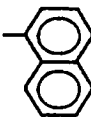
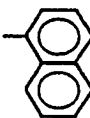
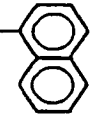
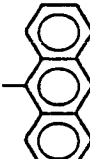
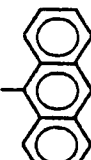
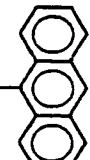
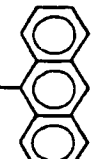
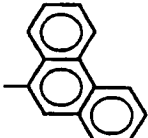
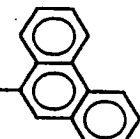
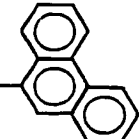
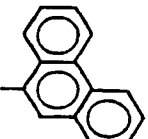
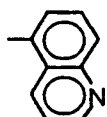
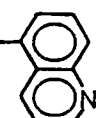
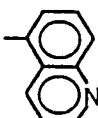
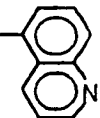
以下の表 1 は、 $R_1 \sim R_4$ の組合せとして取りうる例、例えば、水素基、 $t-Bu$ 基、ジフェニルアミノ基、オキサジアゾール基、その他の複素環基等を用いた例である。

表 1

No.	R1	R2	R3	R4
1	H	H		
2	t-Bu	t-Bu		
3				
4				
5				
6				

No.	R1	R2	R3	R4
7	H	H		
8				
9	H	H		
10	t-Bu	t-Bu		
11				
12	H	H		
13	t-Bu	t-Bu		
14				
15	H	H		

No.	R1	R2	R3	R4
16	t-Bu	t-Bu		
17				
18				
19	H	H		
20	t-Bu	t-Bu		
21				
22				

No.	R1	R2	R3	R4
23				
24				
25				
26				
27				
28				
29				

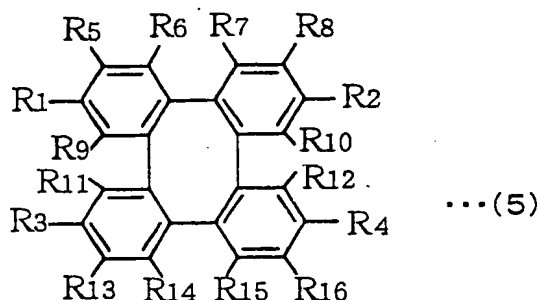
以上のように置換基を変更することで様々な構造と特性を得ることができ、本発明の有機化合物を用いれば、有機化合物層を高性能化でき、また、高耐熱性、長寿命化などを図ることが可能となる。また、有機化合物層を薄くすることも容易である。

さらに、化学式(2)に示される有機化合物は、分子構造に分岐状、非平面性が導入されており分子間の凝集力が小さく、結晶性を低下させることが可能であり、ガラス転移温度の高い耐熱性に優れた安定な材料となる。このため、有機EL素子の寿命を向上することが可能となる。その上、基本骨格中に極性の比較的高い基(カルボニル基)を備えており、これらの基の存在により有機化合物層と素子電極との密着性が高まり、素子寿命の更なる向上を可能としている。

[実施形態2]

次に、本発明の有機EL素子の有機化合物層20に用いられる本実施形態2の有機化合物について説明する。

本実施形態2の有機化合物は、化学式(5)



で表される基本骨格がオルトテトラフェニレン骨格を備える化学構造を有している。このオルトテトラフェニレン骨格化合物は、その置換基R₆とR₇、R₁₀とR₁₂、R₁₄とR₁₅、R₉とR₁₁とが立体障害により同一平面内に存在できないために、ねじれた非平面的構造を備える。そして、この非平面的構造のため分子間の凝集力が小さく、結晶性を低下させることができ、ガラス転移温度T_gが100℃を超えて耐熱性に優れ、安定な材料である。従って、この有機化合物を有機化合物層20の材料として単独又は他の有機化合物材料と共用することで、有機化合物層20の安定性が向上する。

また、複数の置換基 $R_1 \sim R_{16}$ の内、特に、置換基 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 として、所望の基を導入することで、このオルトテトラフェニレン骨格化合物に正孔輸送性や、発光性又は電子輸送性を与えることが可能であり、オルトテトラフェニレン骨格化合物は、有機EL素子用の様々な有機材料として用いることが容易となる。

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 としては、例えば上述の表1のような組合せが適用可能であるが、それぞれ水素、アルキル基、アルコキシ基、フェニル基、置換フェニル基、ジフェニルアミノ基、ジアリールアミノ基、あるいは複素環基、置換複素環基などから選ぶことができる。また、化学式(5)の他の基($R_5 \sim R_{16}$)は、特に限定されない。

例えば、表1の1～6行目に示すように、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 のいずれか又は全てにジフェニルアミノ基(Ph_2N 基)又はその一部置換体を用いると、正孔輸送材料とすることができる。

また、表1の15～18行目に示すように、 $R_1 \sim R_4$ のいずれか又は全てにジフェニルビニレン基を用いた場合、青色の発光材料とすることができる。

表1の7行目、8行目に示すように、ビフェニル基をいずれか又は全てに用いた場合、表1の9行目～11行目に示すようにフルオレニル基をいずれか又は全てに用いる場合、表1の12行目～14行目に示すようにスチリル基をいずれか又は全てに用いることによって、発光材料とすることができる。

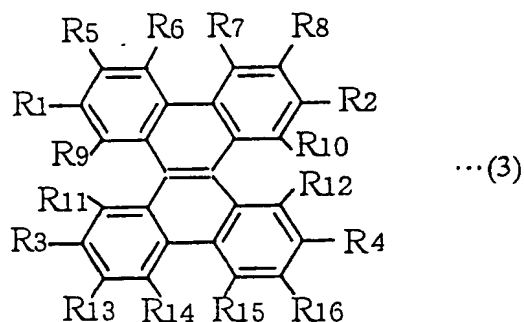
さらに、例えば表1の19行目～22行目に示すように、 $R_1 \sim R_4$ のいずれか又は全てにフェニルオキサジアゾール基、或いはその誘導体を用いると電子輸送材料又は電子輸送性の発光材料とすることができる。

以上のように置換基を変更することで様々な構造と特性を得ることができ、本実施形態2に係る有機化合物を用いて有機EL素子を作成すれば、その有機化合物層を高性能化でき、また、高耐熱性、長寿命化などを図ることが可能となる。また、結晶化し難くアモルファス性が維持されるため有機化合物層を薄くすることも容易である。

[実施形態3]

実施形態3では、有機EL素子の有機化合物層20に用いる有機化合物として、

化学式 (3)



で表されるような、2つのビフェニル誘導体が2重結合を介在させて結合した化学構造を有している。この有機化合物は、上記実施形態2の化合物であるオルトテトラフェニレン骨格化合物とほぼ同様に、その置換基 R_6 と R_7 、 R_{10} と R_{12} 、 R_{14} と R_{15} 、 R_9 と R_{11} とが比較的近くに配置されるため、立体障害により同一平面内に存在しずらく、ねじれた非平面的構造となりやすい。よって、ガラス転移温度 T_g の高い安定な材料となる。また、共役系が非常に発達した構造であるためこの部分だけでも発光性などが期待できる。従って、化学式(3)の有機化合物も、上記実施形態1、2と同様に有機化合物層20の材料として単独又は他の有機化合物材料と共用することで、有機化合物層20の安定性向上に寄与し高機能が得られる。

また、複数の置換基 $R_1 \sim R_{16}$ の内、特に、置換基 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 として、所望の基を導入することで、この正孔輸送性や、発光性又は電子輸送性、又は複数の性質を与えることが可能であり、有機EL素子用の様々な有機材料として用いることが容易となる。

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 としては、上記実施形態1、2と同様に上記表1のような組合せが適用可能であり、例えば、それぞれ水素、アルキル基、アルコキシ基、フェニル基、置換フェニル基、ジフェニルアミノ基、ジアリールアミノ基、あるいは複素環基、置換複素環基などから選ぶことができる。また、化学式(3)の他の基($R_5 \sim R_{16}$)は、特に限定されない。

そして、表1の1行目～6行目などに示すように、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 のいずれか又は全てにジフェニルアミノ基(Ph_2N 基)又はその一部置換体を用いると、

正孔輸送機能を兼用する発光材料が得られる。

表 1 の 15 行目～18 行目に示すように、 $R_1 \sim R_4$ のいずれか又は全てにジフェニルビニレン基を用いると、この場合も実施形態 2 と同様、発光材料とすることができる。

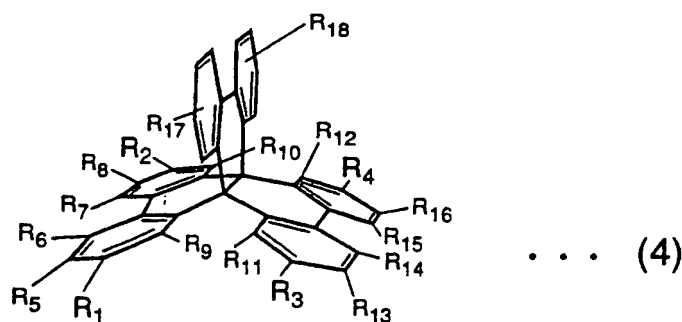
表 1 の 7 行目、8 行目に示すように、ビフェニル基をいずれか又は全てに用いた場合、表 1 の 9 行目～11 行目に示すようにフルオレニル基をいずれか又は全てに用いる場合、表 1 の 12 行目～14 行目に示すようにスチリル基をいずれか又は全てに用いる場合にも、実施形態 2 と同様に発光性材料とすることができる。

さらに、表 1 の 19 行目～23 行目に示すように、 $R_1 \sim R_4$ のいずれか又は全てにフェニルオキサジアゾール基を用いると、この場合も、実施形態 2 と同様に電子輸送性の発光材料とすることができる。

以上のように置換基を変更することで様々な構造と特性を得ることができ、実施形態 3 に係る有機化合物を用いることで、有機化合物層を高性能化でき、また、高耐熱性、長寿命化などを図ることが可能となる。また、有機化合物層を薄くすることも容易である。

[実施形態 4]

次に、本発明の有機 EL 素子の有機化合物層 20 に用いられる実施形態 4 に係る有機化合物について説明する。実施形態 4 に係る有機化合物は、化学式 (4)



で表され、3つのビフェニル誘導体が炭素の単結合を介在して結合した3次元的な構造を有する化合物である。

このように化学式 (4) の化合物は、3次元的なプロペラ構造を有するため、非常に高いガラス転移温度 T_g を有し、薄膜化した場合にも非常に結晶化し難い

安定な有機化合物層を得ることができる。

また、化合物は、置換基 $R_1 \sim R_{16}$ 、 R_{17} 及び R_{18} のうち、他の実施形態の化合物と同様に、特に $R_1 \sim R_4$ として所望の性質の置換基を導入することで、発光性、正孔輸送性、電子輸送性等の機能を与えることができる。更に正孔輸送性と発光性、電子輸送性と発光性、更には全ての機能を備えるなど、単一の有機化合物に複数の機能を付与することも可能である。

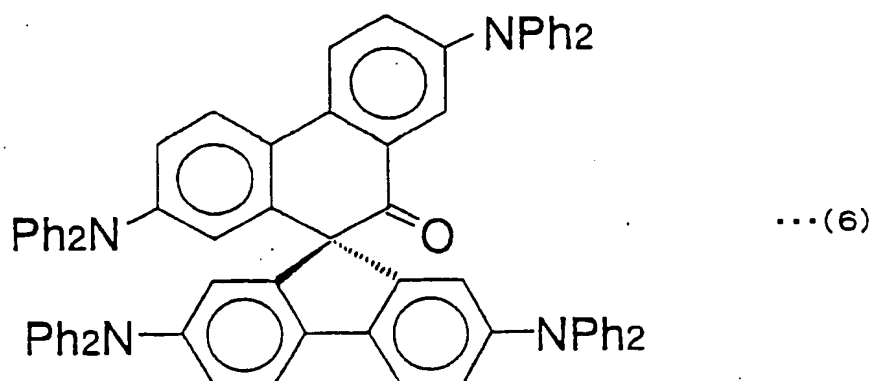
R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 としては、上記実施形態 1～3 と同様に上記表 1 のような組合せが適用可能であり、例えば、それぞれ水素、アルキル基、アルコキシ基、フェニル基、置換フェニル基、ジフェニルアミノ基、ジアリールアミノ基、あるいは複素環基、置換複素環基などから選ぶことができる。また、化学式 (4) の他の基 ($R_5 \sim R_{18}$) は、その種類は特に限定されない。

例えば、表 1 の 1 行目～6 行目などに示すように、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 のいずれか又は全てにジフェニルアミノ基 (Ph_2N 基) 又はその一部置換体を用いると、正孔輸送機能が得られる。

実施例

[実施例 1]

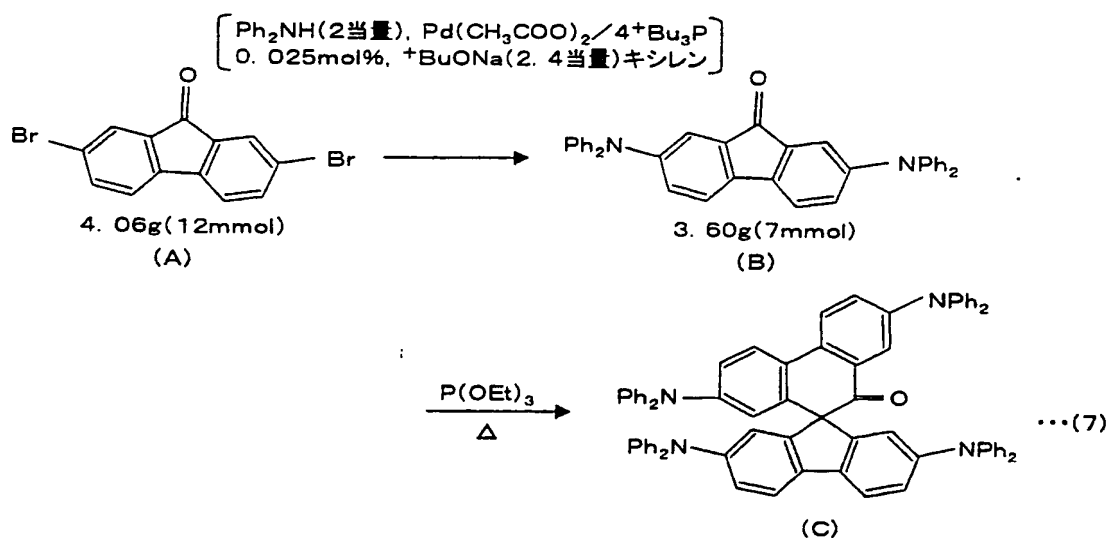
以下、上記実施形態 1 に係る実施例 1 について説明する。実施例 1 では、化学式 (2) で示されるオルトテトラフェニレン誘導体として化学式 (6)



に示す化合物を作成し、これを有機 EL 素子の正孔輸送性を備えた発光材料として発光層に用いた。

(合成例 1)

まず、化学式 (2) の一種である化学式 (6) の化合物の合成方法について、次の化学反応式 (7) に従って説明する。なお、化学式 (6) の化合物は化学反応式 (7) に示す化合物 C と同一であり、更に、この化合物は、化合物 (2) の一般式において $R_1 \sim R_4$ としてジフェニルアミノ基を用いた化合物である。



(化合物 A から化合物 B)

予めキシレン中で酢酸パラジウムと、このトリートーブチルホスフィン (1 : 4 モル比) を混ぜて触媒液を調整しておく。

化合物 A に示す 2, 7-ジブromo-9-フルオレノン (4.06g : 12mmol) と、2 当量の 2 級アミンの 1-ナフチルフェニルアミンと、2.4 当量のナトリウムト-ブトキシドのキシレン混合物を窒素雰囲気下で上記触媒液の 1 モル%相当分を加えて 120℃で 3 時間保持した。ベンゼン抽出後、常法処理をして、生成物をカラムクロマトで精製すると、化合物 B に示される 2, 7-ビス (ジフェニルアミノ) -9-フルオレノンを得た。得られたこの化合物 B の融点

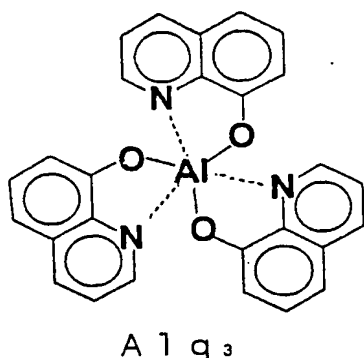
は、 $217^{\circ}\text{C} \sim 218^{\circ}\text{C}$ であった。

(化合物Bから化合物C)

化合物Bに示される2,7-ビス(ジフェニルアミノ)-9-フルオレノンと、 3.60 g (7 mmol)と、 15 g の垂リン酸トリエチル [$\text{P}(\text{OEt})_3$]を混ぜ、窒素雰囲気下で 140°C 、24時間加熱すると、原料はほぼなくなった。反応混合物を減圧下で濃縮し、ベンゼン又はクロロホルムで分液と乾燥等を行い、得られた粗生成物をカラムクロマトにて精製すると、化学式(6)に示す化合物Cが 3.8 g (75% 収率)得られた。また、得られたこの化合物Cの融点は、 300°C 以上であった。ガラス転移温度は約 140°C に観察された。

(素子作製例1)

上記合成例1によって得られた化学式(6)の化合物を用いて作製した有機EL素子は、図1(c)のような構成である。更に図2を参照して説明すると(但し、有機化合物層20の具体構成は図2とは異なる)、この素子は、膜厚 1800 \AA のITOが形成されたガラス基板(透明基板)10上に、上記化学式(6)の非対称スピロ化合物を正孔輸送層を兼用する発光材料として用いこの発光層を 600 \AA 形成し、その上に電子輸送層として下記化学式に示すAlq₃



を 600 \AA の厚みで形成し、次に、金属陰極18として、 $\text{LiF } 5\text{ \AA}$ 、 $\text{Al } 1600\text{ \AA}$ の積層体を形成した。また、これらの有機化合物層20及び金属陰極18は、それぞれ真空蒸着で順次形成することによって作製した。なお、蒸着時の真空度は $6 \times 10^{-7}\text{ Torr}$ とした。

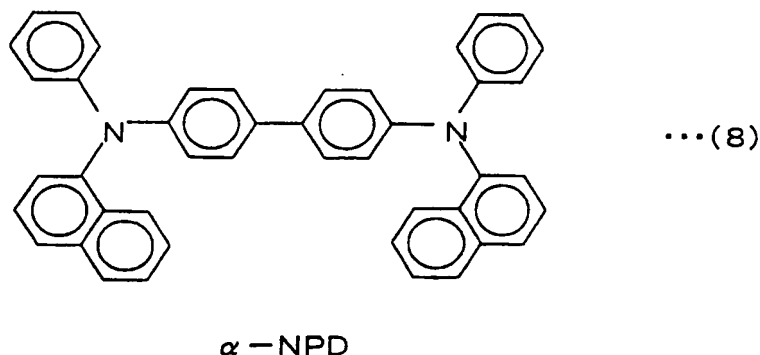
このようにして作成した有機電界発光素子に、ITO側にプラス、金属側にマ

イナスの電圧を印加したところ、図3に示すような結果となった。なお、図3において縦軸は輝度 (cd/m^2)、横軸は印加電圧 (V) である。図3に示されるように、得られた素子は、非常に印加電圧の低い範囲 (例えば 2.2 V) から安定な発光が確認された。また、6 Vの直流電圧を印加したところ、約 $100 \text{ cd}/\text{m}^2$ の輝度で、化学式 (6) に示す化合物に起因した黄色発光 (発光波長ピーク: 545 nm) が得られた。また、図4に示すように、素子に供給する電流密度 (横軸) に応じて発光輝度 (縦軸) が一定した率で高まっており、安定した発光特性を有することも確認された。更に、駆動時間に対する発光輝度の変化を調べたところ、本実施例1の素子は $300 \text{ cd}/\text{m}^2$ の連続駆動で、5000時間程度の半減寿命を達成できることがわかった。また、発光効率としては $3.5 \text{ lm}/\text{W}$ が達成された。

以上のように素子の長寿命化が達成できたのは、化学式 (6) に示す化合物のITOとの密着性が良く、またガラス転移温度が高いことによると思われる。また、化学式 (6) に示す化合物のITOとの密着性が高いことは、例えば、その分子構造中において、フルオレン骨格と対をなす構造体中、シクロヘキサノンが有するカルボニル基がITOに対して密着性を発揮するためと考えられる。

(比較例1)

膜厚が 1800 \AA のITOが形成されているガラス基板上に、下記化学式 (8)



で表されるジアミン誘導体 ($\alpha\text{-NPD}$) からなる正孔輸送層を 600 \AA 、発光層として Alq_3 を 600 \AA の厚みで形成し、陰極として $\text{LiF } 5 \text{ \AA}$ と、 $\text{Al } 1$

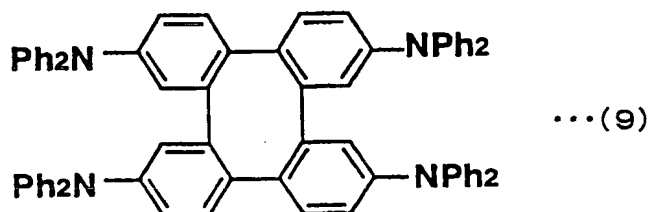
600 Åの積層体を形成した。これら有機化合物層と陰極は、真空蒸着で順次形成した。なお、蒸着時の真空度は 6×10^{-7} Torrとした。

このようにして作成した有機電界発光素子に、ITO側にプラス、金属側にマイナスの電圧を印加したところ、低電圧のところで素子は不安定な挙動を示し、6 Vの直流電圧を印加しても約 50 cd/m^2 程度の Alq_3 に起因した緑色発光（発光波長ピーク530 nm）が得られただけであった。なお、この素子は 300 cd/m^2 の連続駆動で3000時間程度の半減寿命であった。

以上の実施例1と比較例1との対比でも明らかなように本発明の実施形態1に係る有機化合物を用いて有機EL素子を作成することで安定で高輝度の素子が実現できることがわかる。

[実施例2-1]

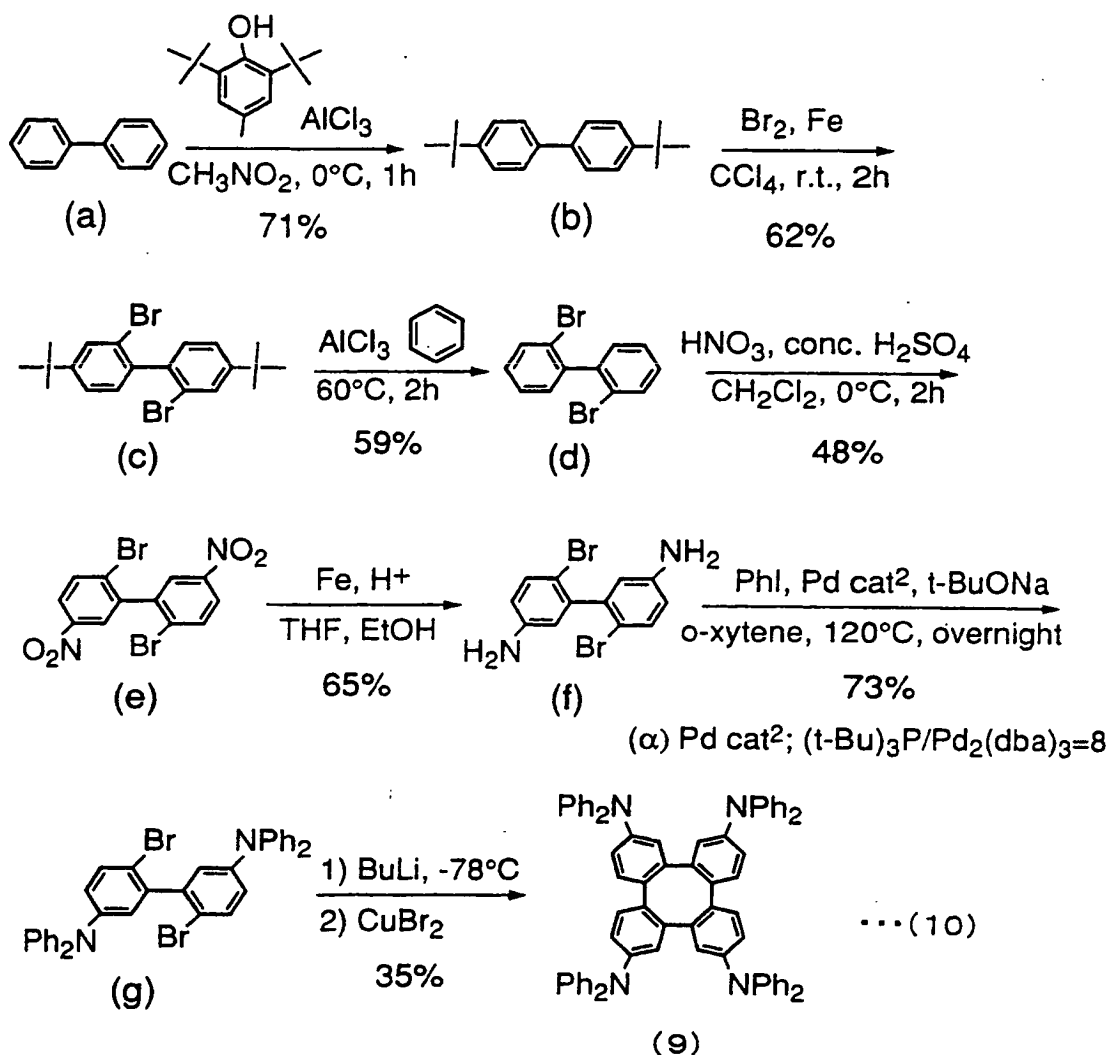
次に、上記実施形態2に係る実施例2-1について説明する。実施例2-1では、化学式(5)で示されるオルトテトラフェニレン誘導体として次の化学式(9)



に示すように置換基 $R_1 \sim R_4$ としてジフェニルアミノ基(NPh_2 -)を導入した化合物を合成し、これを有機EL素子の正孔輸送層の材料として用いた。

(合成例2-1)

上記化学式(9)の化合物の合成方法について次の化学反応式(10)に従って説明する。



(i) ビフェニル：化学式 (a) から 2, 2' -ジブロモ-5, 5' -ジニトロビフェニル：化学式 (e) までの合成

T.K.Drugherty, K.S.Y.Lau, J.Org.Chem., 48, 5273 (1983) に開示された方法に従って、化学式 (a) で示すビフェニルをスタート物質とし、

- 4, 4' -ジ(tert-ブチル)ビフェニル：化学式 (b)
- 2, 2' -ジブロモ-4, 4' -ジ(tert-ブチル)ビフェニル：化学式 (c)
- 2, 2' -ジブロモビフェニル：化学式 (d)
- 2, 2' -ジブロモ-5, 5' -ニトロビフェニル：化学式 (e) を合成した。

(ii) 5, 5' -ジアミノ-2, 2' -ジブロモビフェニル：5,5'-diamino-2,2

2,2'-dibromobiphenyl: 化学式 (f) の合成

100 ml の 3 口フラスコに、上記 (i) で得た化学式 (e) の化合物を 2.01 g (5.0 mmol) 入れ、THF (テトラヒドロフラン) 23 ml と EtOH (エタノール) 18 ml を加えて攪拌した後、濃塩酸 30 ml を加えた。Fe 4.47 g (80 mmol) を 2 回に分けて入れ、H₂ の発生が、ある程度収まった後、リフラックスし一晩放置した。放冷した後、高速液体クロマトグラフィー (HPLC) で生成物を確認し、大量の水の入った 300 ml のコニカルビーカーに反応系の溶液を注いだ。PhH (ベンゼン) 200 ml で抽出して原料を取り除いた後、水層を別の分液ロートに移し、PhH 200 ml、2 N の NaOH 200 ml を加えて抽出し、化学式 (f) で示される生成物を有機層に移動させた。さらに、水洗、Brine (ブライン) 洗浄し MgSO₄ により乾燥した。溶媒留去後、EtOH で再結晶し、ろ別して真空乾燥させ、得られた茶色結晶を FAB-MS、¹H NMR で単一の結晶と確認した。収量は 1.10 g (3.2 mmol)、収率 65% であった。HPLC: 保持時間 (retention time) 3.32 min、FAB-MS: m/z 342 (M+2)、¹H NMR (CDCl₃, TMS) δ=7.37(dd, 2H, J=8.2, 2.8 Hz)、6.58(dd, 2H, J=8.2, 2.8 Hz)、6.56(s, 2H)、3.72(br.s, 4H)、融点 (m.p.) 127°C ~ 130°C。

(iii) 2,2'-ジブロモ-5,5'-ジ(ジフェニルアミノ)ビフェニル: 2,2'-dibromo-5,5'-di(diphenylamino)biphenyl: 化学式 (g) の合成

30 ml の 3 口フラスコに得られた上記化学式 (f) の化合物を 1.70 g (5.0 mmol)、t-BuONa を 2.71 g (28 mmol) 入れ、真空脱気し N₂ 置換した。PhI を 10 ml (90 mmol) と、o-キシレン (o-xylene) 1 ml を注入して攪拌し 50°C にした。Pd 調整液 (α) 2.0 ml (1.9 μmol) を注入して 110°C にし一晩放置した。途中、NaI と思われる白色の固形物が析出してきた。放冷した後、HPLC で生成物を確認し、氷と CHCl₃ の入った 300 ml のコニカルビーカーに反応系の溶液を注いだ。1 N の HCl を 8 ml 加えて酸性にし CHCl₃ で抽出して水洗、Brine 洗浄し MgSO₄ により乾燥した。溶媒留去後、減圧濃縮して PhI を取り除いた (90°C / 28 mmHg)。残った固形物を CHCl₃ に溶かし、セライトに吸着させて CHCl₃

を留去した。このセライトを用いてシリカゲルカラムクロマトグラフィー (CHCl_3 :ヘキサン=1:3) で分離し、得られた結晶を真空乾燥させ、 $^1\text{H NMR}$ 、 FAB-MS で単一の結晶と確認した。収量は2.30 g (3.6 mmol)、収率72%であった。HPLC: retention time 23.8 min、 FAB-MS : m/z 646 ($\text{M}^+ + 2$)、 $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ =7.41(d, 2H, $J=8.7\text{Hz}$)、7.29(m, 2H)、7.25(m, 3H)、7.22(m, 3H)、7.11-7.17(m, 5H)、7.05-7.10(m, 5H)、7.01-7.04(m, 2H)、7.00(d, 2H, $J=2.8\text{Hz}$)、6.88(dd, 2H, $J=8.7, 2.8\text{Hz}$)、融点 (m.p.) 217°C~230°C。

(iv) 2, 7, 10, 15-テトラキス(ジフェニルアミノ)テトラ-*o*-フェニレン: 2,7,10,15-tetrakis(diphenylamino)tetra-*o*-phenylene: 化学式(5)の合成

上記(iii)までで得た化学式(g)に示す化合物と、無水 CuBr_2 を真空加熱乾燥し、前者2.30 g (3.6 mmol)を50 mlの4口フラスコに、後者4.02 g (18 mmol)をツンベルク管にそれぞれ入れた。このツンベルク管にグリースをつけてフラスコに取り付けた後、真空脱気し N_2 置換した。dry THF 3 mlとトルエン6 mlを注入し、攪拌して-78°Cにした後、 $n\text{-BuLi}$ のヘキサン溶液5.6 ml (10 mmol)を注入した。0°Cまで上げ、リチオ化を進行させて、再び-78°Cにし2時間放置した。ツンベルク管を回転して CuBr_2 を加え一晩放置し環化をさせた。1Nの HCl を30 ml注入してクエンチし、 CHCl_3 (200 ml)で抽出して、さらに1Nの HCl 300 mlで洗浄し CuBr_2 を取り除いた。水洗、Brine洗浄し MgSO_4 により乾燥した。溶媒留去後、残った固形物を CHCl_3 に溶かし、セライトに吸着させて CHCl_3 を留去した。このセライトを用いてシリカゲルカラムクロマトグラフィー (CHCl_3 :ヘキサン=1:1) で分離し、生成物が入ったものをさらにGPC (ゲル透過クロマトグラフィー) で分離した。得られた結晶を真空乾燥させ、HPLC、 FAB-MS で単一の結晶と確認した。収量は0.168 g、収率35%であった。HPLC: retention time 120 min、 FAB-MS : m/z 972 (m^+)であった。さらに、 $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , TMS) による測定結果は、図5に示す通りである (500 MHz)。また、 $^{13}\text{C NMR}$ (500 MHz) に

よる測定結果は図6に示す通りである。

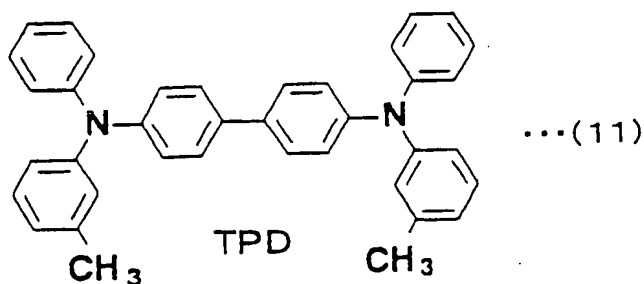
融点 (m.p.) は $283^{\circ}\text{C} \sim 287^{\circ}\text{C}$ であった。さらにこの有機化合物のガラス転移温度 T_g を調べたところ 147°C と非常に高く、耐熱性に優れていることがわかった。一般に広く用いられている発光材料であるアルミキノリノール錯体 (Alq_3) のガラス転移温度 T_g と同程度の非常に高い温度であり、この有機化合物を例えば正孔輸送層として用いれば、正孔輸送層材料として知られている TPD のガラス転移温度 T_g が 60°C 程度であることと比較すると有機化合物層の耐熱性を格段に向上できることがわかる。

(素子作成例 2-1)

上記合成例 2 のようにして得られた化学式 (9) に示すオルトテトラフェニレン誘導体を用いて作成した有機 EL 素子は以下のような構成を備える。図 2 を参照して説明すると、まず、透明電極として使用される ITO 層が予め表面に積層されているガラス基板 10 を用い、透明電極 12 上に正孔輸送層 22 として上記化学式 (9) の化合物を 600 \AA の厚さに成膜した。その上層には、緑色発光材料であるアルミキノリノール錯体 (Alq_3) を用いて発光層 24 を 600 \AA の厚さに成膜した。この発光層 24 の上には、金属電極 18 を形成したが、金属電極 18 は、 5 \AA の厚さの Li_2O 層と 1600 \AA の厚さの Al 層との積層構造とし、この順で発光層 24 上に形成した。以上のようにして得られた有機 EL 素子の透明電極 12 を陽極とし、金属電極 18 を陰極として用いた。

(比較例 2-1)

以下、上記実施例 2-1 に対する比較例 2-1 について説明する。比較例 2-1 では、実施例 2-1 と異なり、正孔輸送層 22 として下記化学式 (11)



で表されるトリフェニルジアミン (TPD) を用いた。他の条件は実施例 2-1 と同様であり、ITO 付きのガラス基板 10 上に TPD の正孔輸送層 22 を 600 Å、Alq₃ を発光層 24 として 600 Å 成膜し、5 Å の厚さの Li₂O 層と 1600 Å の厚さの Al 層をこの順に積層して金属電極 18 を発光層 24 上に形成し有機 EL 素子を得た。

(比較結果)

実施例 2-1 の有機 EL 素子は、透明電極 12 と金属電極 18 との間に直流電圧を印加したところ、印加電圧 3 V から発光層 24 にて Alq₃ に基づく緑色発光が観察された。また、比較例 2 の素子についても 3 V の直流電圧印加から発光層 24 にて Alq₃ に基づく緑色の発光が観察された。

しかし、図 7 に示すように、電流密度-発光効率の特性について実施例 2-1 と比較例 2-1 について調べたところ、実施例 2-1 の素子の方は、電流密度の低い領域で非常に高い発光効率を示している。そして、実施例 2-1 の素子では、発光効率 4.5 cd/A が、輝度 300 cd/m² で達成された。これに対し比較例 2-1 の素子では、輝度 300 cd/m² を達成するための効率は 2.5 cd/A と低かった。また、実施例 2 の素子寿命は、300 cd/m² 初期条件で 1000 時間が達成できたのに対し、比較例 2-1 の素子は、300 cd/m² 初期条件で 800 時間程度であった。これらの結果から、実施例 2-1 のように実施形態 2 に係る有機化合物を正孔輸送層として用いて実用的な有機 EL 素子が得られること、寿命の長い有機 EL 素子とすることができること、及び発光効率も向上することなどが明らかになった。

[実施例 2-2]

(素子作成例 2-2)

実施例 2-2 においても、上記合成例 2-1 のようにして得られた化学式 (9) に示すオルトテトラフェニレン誘導体を正孔輸送層として用いて有機 EL 素子を作成した。上記素子構成に関し、上記素子作成例 2-1 と異なる点は、陰極材料である。即ち、正孔輸送層には上記化学式 (9) を用い、600 Å の厚さの正孔輸送層上に、発光層として Alq₃ を用い、これを 600 Å の厚さに成膜し、最後に、発光層上に金属電極を形成した。この金属電極としては MgAg 合金を用い、

この合金電極を 1800 Å の厚さに形成した。

(比較例 2-2)

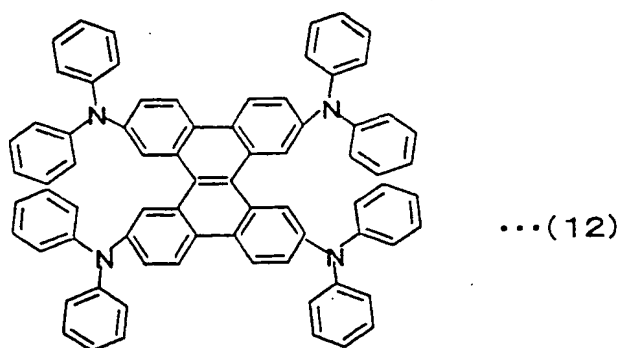
上記実施例 2-2 と比較するため、正孔輸送層として上記化学式 (8) に示される α -NPD を用い、他は上記作成例 2-2 と同じ条件で有機 EL 素子を作成した。

(比較結果)

上記素子作成例 2-2 及び比較例 2-2 の素子を同じ条件で駆動したところ、両方とも $A1q_3$ に起因した緑色の発光 (530 nm) が観察された。しかし、発光効率は、比較例 2-2 の素子は 2.5 cd/A に過ぎなかったのに対し、素子作成例 2-2 の素子は 4.5 cd/A と高く、本実施例 2-2 に係る化合物を正孔輸送層として用いることにより、素子の発光効率が向上することがわかった。

[実施例 3-1]

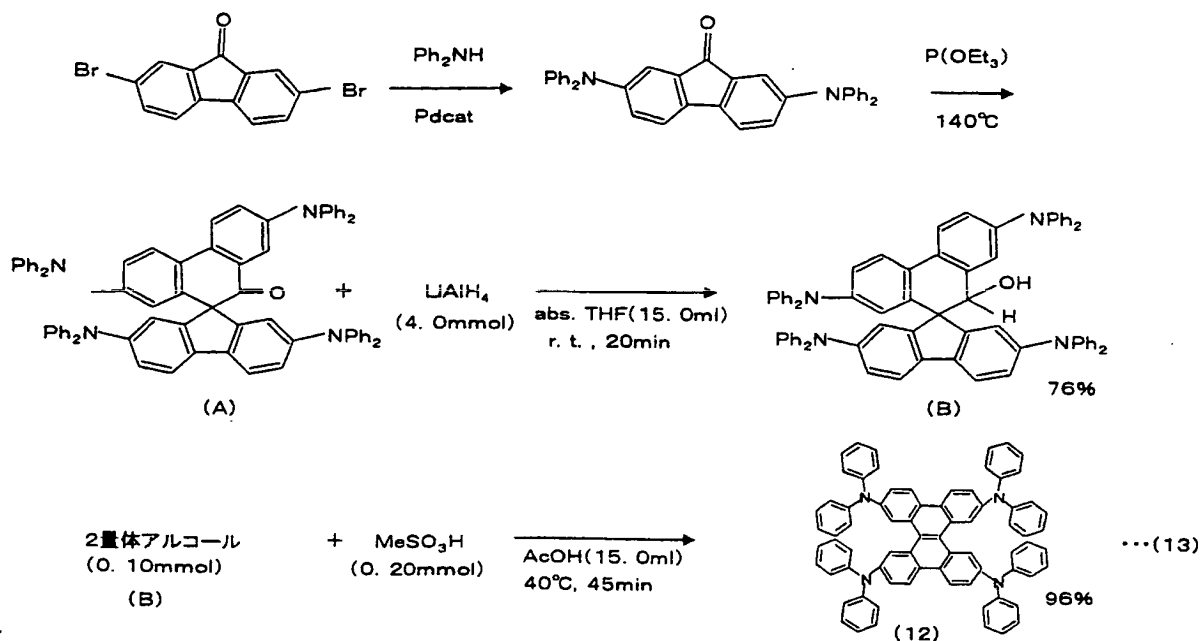
以下、上記実施形態 3 に係る実施例 3-1 について説明する。本実施例 3-1 では、化学式 (3) で示される 2 つのビフェニル誘導体が 2 重結合を介在して結合された有機化合物として次の化学式 (12)



に示すように置換基 $R_1 \sim R_4$ にジフェニルアミノ (NPh_2) 基を置換した化合物を合成し、これを有機 EL 素子の正孔輸送層の材料として用いた。

(合成例 3-1)

上記化学式 (12) の化合物の合成方法について次の化学反応式 (13) に従って説明する。



まず、反応式(13)の上段に示すような方法によって、反応式(13)中(A)で示すテトラアミノ基を持つスピロケトンを作成した。このスピロケトン(A) 0.30 mmolを、過剰(4.0 mmol)の水素化アルミニウムリチウム(LiAlH_4)にて、無水テトラヒドロフラン(THF)中で、室温、20分の攪拌を行い、反応式(13)中(B)で示す対応の2量体アルコールを生成した。収率は76%だった。次に、この(B)で示す化合物の粗生成物を酢酸(AcOH)中で少量のメタンスルホン酸(MeSO_3H)と共に、 40°C で45分加熱した。これにより目的とする化学式(12)に示す化合物を96%の収率で得ることができた。なお、化学式(12)の化合物の精製は、シリカゲルのカラムクロマトグラフィーにて行い、淡黄色の結晶を得た(精製後の収率70%)。ガラス転移温度 T_g は、 152°C であり、融点は、 $313^\circ\text{C}\sim 314^\circ\text{C}$ だったが、 $186^\circ\text{C}\sim 187^\circ\text{C}$ で一度融け、その後結晶化する性質を示した。なお、結晶化すると多量の CHCl_3 か PhH でないと溶けず、アセトンには不溶だった。

(素子作成例3-1)

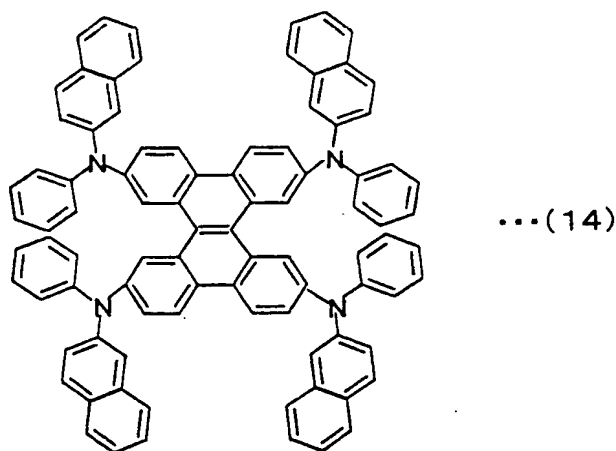
上記合成例3-1のようにして得られた化学式(12)に示す化合物を用いて作成した有機EL素子は、図1(c)に示す構成である。更に図2を参照して説

明すると（但し、有機化合物層 20 の構成は図 2 とは異なる）、まず、透明電極 12 として使用される ITO 層が予め表面に積層されているガラス基板 10 を用い、本実施例 3-1 では、透明電極 12 上に、正孔輸送層を兼用する発光層として上記化学式（12）の化合物を用い、これを 600 Å の厚さに成膜した。その上層には、電子輸送層として Alq₃ を用い、この電子輸送層を 600 Å の厚さに成膜した。電子輸送層の上には、金属電極 18 として、5 Å の厚さの LiF 層と 1600 Å の厚さの Al 層とをこの順で形成した。

得られた有機 EL 素子の透明電極 12 を陽極とし、金属電極 18 を陰極として電極間に 3 V の直流電圧印加から、化学式（12）の化合物に基づく青緑色発光（発光波長ピーク：490 nm）が確認された。また、発光効率 6.2 lm/W（3 cd/A）が、輝度 300 cd/m² で達成できた。素子寿命は 300 cd/m² 初期条件で 4000 時間と、寿命の長い素子が得られた。

[実施例 3-2]

以下、上記実施形態 3 に係る実施例 3-2 について説明する。本実施例 3-2 では、化学式（3）で示される 2 つのビフェニル誘導体が 2 重結合を介在して結合された有機化合物として次の化学式（14）



に示すように、置換基 R₁～R₄ がナフチル基を有するアミノ基の置換体で置換された化合物を合成し、これを有機 EL 素子の正孔輸送性を有する発光層の材料として用いた。

(合成例 3-2)

上記化学式 (14) の化合物の合成方法について次の化学反応式 (15) に従って説明する。



化学式 (14) に示す化合物は、上述の反応式 (13) 中、(A) で示すスピロケトンのジフェニルアミノ基の一つのフェニル基をナフチル基で置換した化合物を用い、これを反応式 (13) の中段と同様な方法で反応させ 2 量体アルコール (B) に相当する化合物 (反応式 (15)) の (D) を得る。

次に、この反応式 (15) 中、(D) で示される 2 量体アルコール 0.6 mmol を酢酸 (AcOH) 中で少量の大過剰のメタノール (MeOH) と共に、60°C~70°C で 1 時間加熱する。これにより目的とする化学式 (14) に示すような化合物を 74% の収率で得ることができた。得られた化学物質は、黄色結晶で、ガラス転移温度 T_g は 154°C であり、また融点は、199°C~204°C だった。上記化学式 (12) と異なり、実施例 3-2 の化合物 (14) は、上記 199°C~204°C で融けた後の結晶化はなかった。

(素子作成例 3-2)

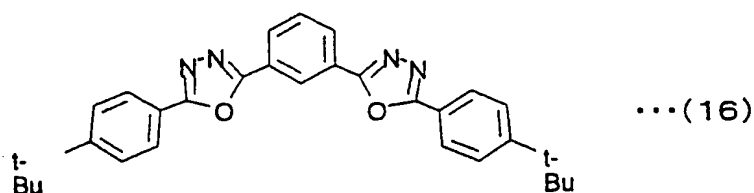
上記合成例 3-2 のようにして得られた化学式 (14) に示す化合物を用いて作成した有機 EL 素子は、図 1 (c) に示す構成であり、上記実施例 3-1 と同様である。図 2 を更に参照して説明すると (但し、有機化合物層 20 の構成は図 2 とは異なる)、まず、透明電極 12 として使用される ITO 層が予め表面に積

層されているガラス基板 10 を用い、透明電極 12 上に正孔輸送性を有する発光層として上記化学式 (14) の化合物を 600 Å の厚さに成膜した。その上層には、 Alq_3 からなる電子輸送層を 600 Å の厚さに成膜した。電子輸送層の上には、金属電極 18 として、5 Å の厚さの LiF_2 層と 1600 Å の厚さの Al 層とをこの順で形成した。

得られた有機 EL 素子の透明電極 12 と金属電極 18 との間に 3 V の直流電圧印加から化学式 (14) に示す化合物に起因した青緑色発光 (発光波長ピーク 490 nm) が確認された。また、発光効率 6.0 lm/W が、輝度 300 cd/m² で達成できた。素子寿命は 300 cd/m² 初期条件で半減寿命が 6000 時間であり、非常に長かった。

[実施例 3-3]

本実施例 3-3 では、上記合成例 3-2 で得られた化学式 (14) に示す化合物を用いて、上記実施例 3-2 と同様に、図 1 (c) に示される構成の有機 EL 素子を作成した。まず、透明電極として使用される ITO 層が予め表面に積層されているガラス基板を用い、透明電極上に、正孔輸送性の発光材料として上記化学式 (14) の有機化合物を 600 Å の厚さに成膜し、正孔輸送層兼用の発光層を形成した。次に、この発光層の上に、電子輸送材料として下記化学式 (16)



に示すようなオキサジアゾール系の材料を用いて電子輸送層を 600 Å の厚さに成膜した。また、電子輸送層上には、金属電極として、5 Å の厚さの LiF_2 層と 1600 Å の厚さの Al 層とをこの順で形成した。

得られた有機 EL 素子の透明電極と金属電極との間に 4 V の直流電圧印加から発光が観察され、ピーク波長が 490 nm 付近の青緑色系の発光スペクトルとなった。また、発光効率 3 cd/A が、輝度 300 cd/m² で達成できた。素子寿

命は 300 cd/m^2 初期条件で 500 時間であった。以上のことから正孔輸送材料だけでなく発光機能材料としても上記化学式 (14) の化合物を用いることが可能であることがわかった。

(実施例 1、実施例 3-1 及び 3-2 の性能のまとめ)

表 2 は、上記実施例 1 で作成した素子構成 1、実施例 3-1 で作成した素子構成 3-1 及び実施例 3-2 で作成した素子構成 3-2 と、比較例 1 にて作成した素子の特性を示している。

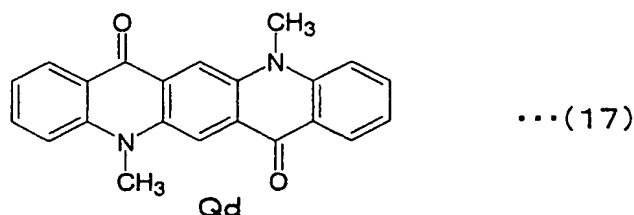
表 2

	材料	発光波長ピーク (nm)	発光効率 (lm/W)	半減寿命 (hr)
実 1	化学式 (6)	545	3.5	5000
実 3-1	化学式 (12)	490	6.2	4000
実 3-2	化学式 (14)	490	6.0	6000
比 1	α -NPD	530	5.0	3000

実施例 1 (実 1)、実施例 3-1 (実 3-1) 及び実施例 3-2 (実 3-2) では、それぞれ化学式 (6)、(12) 及び (14) で示される有機化合物を正孔輸送性の発光層として用いており、置換基 $R_1 \sim R_4$ にはジフェニルアミノ基が導入されている。また比較例 1 の素子は、正孔輸送層に α -NPD、発光層に Alq_3 を用いている。実施例の素子の発光色は、表の上から順に黄色、青緑、青緑であり、比較例の素子は、緑色の発光を示す。従って、実施例の各素子では、電子輸送層に用いられた Alq_3 ではなく、化学式 (6)、(12) 及び (14) の化合物に起因した光が得られていることがわかる。発光効率は、実施例 1 の素子は、比較例 1 より劣ってはいるが、実施例 3-1 及び実施例 3-2 においては、非常に高い効率を得られている。また、素子の輝度半減寿命は、比較例 1 で 3000 時間程度であるのに対し、実施例 1、3-1、3-2 の各素子は、それぞれ 5000 時間、 4000 時間、 6000 時間の値が得られており、明るくかつ安定な素子を実現できることがわかる。

[実施例 3-4]

本実施例 3-4 では、上記合成例 3-1 で得られた化学式 (12) に示す化合物を発光層のホスト材料として用い、ドーピング材料としては、下記化学式 (17)



に示すキナクリドンを用いた。有機 EL 素子は、上述の実施例、例えば実施例 3-1 と同様に透明電極 12 として使用される ITO 層が予め表面に積層されているガラス基板 10 を用いた。そして、実施例 3-4 では、この基板 10 上に、化学式 (12) に示す化合物を先ず 400 Å 作成し、その上に化学式 (12) の化合物と上記化学式 (17) に示すキナクリドンとの比率が 100 : 1 (体積比) となるように注意深く (蒸着モニターを見ながら) 蒸着し、発光層を形成した。次に、電子輸送層として Alq₃ を 600 Å の厚さに成膜した。電子輸送層の上には、陰極として 5 Å の厚さの LiF 層と 1600 Å の厚さの Al 層とをこの順で形成した。

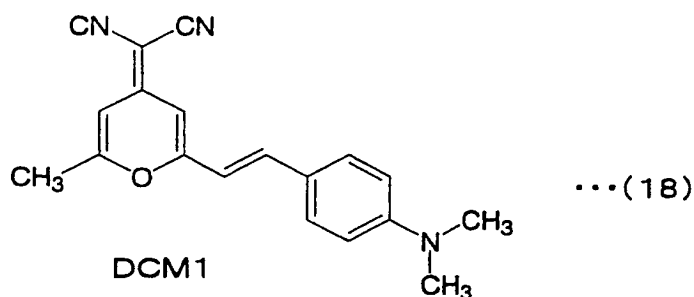
得られた素子を駆動したところ、素子発光色は緑色で、キナクリドンに起因した発光であった。発光効率は、10 cd/A で、例えば、実施例 3-1 で作成した素子 (作成例 3-1) において効率が 3 cd/A であったことと比較しても、素子としての発光効率が著しく改善されていることがわかる。また、300 cd/m² における発光輝度の半減寿命は約 5000 時間であり、高輝度で安定性に優れた素子が得られている。

[実施例 3-5]

本実施例 3-5 では、上記合成例 3-1 で得られた化学式 (12) に示す化合物を用いた第 1 発光層と、他の材料を用いた第 2 発光層とを作成し、両方の発光層で得られた光を共存させることで、混合色を得た。実際には白色発光をさせ

た。

図8は、この実施例3-5に係る素子の構成を示している。図示するように、この有機EL素子は、上述の実施例、例えば実施例3-1と同様に、透明電極12として使用されるITO層が予め表面に積層されている透明基板（ガラス基板）10を用いた。そして、この基板10上に、化学式（12）に示す化合物を先ず500Å作成して第1発光層30を形成した。この第1発光層30の上には、第1発光層30から第2発光層34へのエネルギー移動をさける目的でAlq₃層32を200Åの厚さに形成した。次に、Alq₃をホスト材料として用い、ドーピング材料として下記化学式（18）



に示す化合物（DCM1）を用いて第2発光層34を200Å形成した。

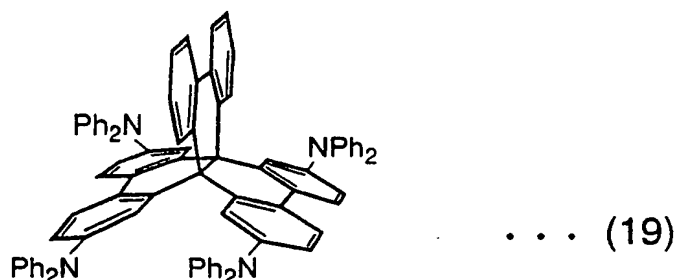
第2発光層34の上には、更にAlq₃を用いて電子輸送層36を300Åの厚さに形成した。電子輸送層36の上には、陰極18として5Åの厚さのLiF層と1600Åの厚さのAl層とをこの順で形成した。

得られた素子を駆動したところ、発光は、そのピーク波長が490nmと600nmにあり、全体としてピーク幅の広い（半値幅150nm）白色発光が得られた。この白色発光は、第1発光層30の化学式（12）の化合物と、第2発光層34のDCM1に起因した光が混合されて得られたものである。この素子において、発光輝度は、最高で10000cd/m²が達成され、明るい白色発光有機EL素子が得られた。

[実施例4]

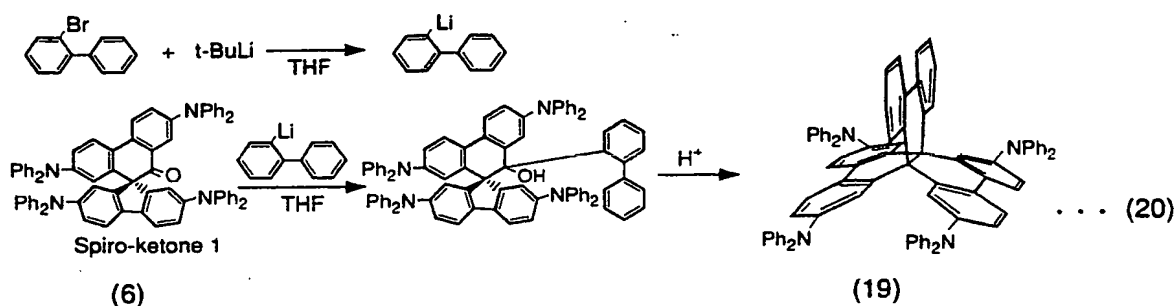
次に、上記実施形態4に係る実施例4について説明する。実施例4では、有機EL素子の有機化合物層に利用可能な有機化合物として、化学式（4）で示され

る 3 次元構造のビフェニル誘導体の一例として、下記化学式 (19)



を合成した。この化学式 (19) に示す化合物は、化学式 (1) の [A] の位置に、ビフェニル基が導入されており、3 次元的な構造を有する。

以下、この化学式 (19) に示す化合物の合成方法について下記化学反応式 (20) に従って説明する。



まず、式 (20) の上段に示すように、THF 中で、o-ブロモビフェニル (1.5 mmol) を t-BuLi (4.0 mmol) でリチウム (Li) 化する。次に、式 (20) の下段に示すように、リチウム化したビフェニルを、上述の化学式 (6) と同じスピロケトン (1.13 mmol) の THF 溶液に滴下した。この状態でリフラックスしながら、1.5 日攪拌した。その後、溶液を中和し、反応物を加水分解し、得られた反応物を精製することで、目的とする化学式 (19) で示される化合物が得られた。加水分解後の反応物を高速液体クロマト

グラフィー（HPLC）や、TLCを用いて確認したところ、原材料のピークが消えており、化学式（19）の化合物が得られていることが裏付けられた。

また、このようにして得られた化学式（19）に示す化合物は、3次元構造をとるため、高いガラス転移温度 T_g を有し、また融点も高い。従って、この化学式（19）のような化合物を用いて有機EL素子を作成することで素子の耐熱性向上に寄与する。

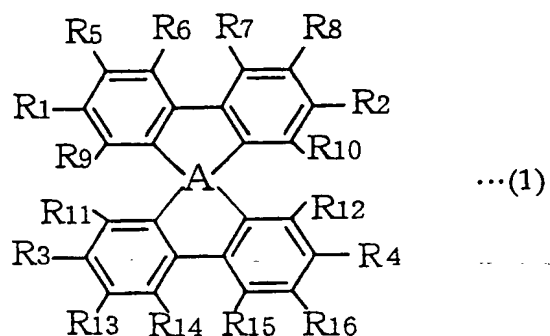
産業上の利用可能性

このような有機EL素子は、平面光源、例えば液晶表示装置などのバックライトとして利用したり、この有機EL素子を直接平面表示装置に利用することができる。

請 求 の 範 囲

1. 陽極と陰極と、及びこれらに挟持された一層または複数の有機化合物層を備える有機電界発光素子であり、

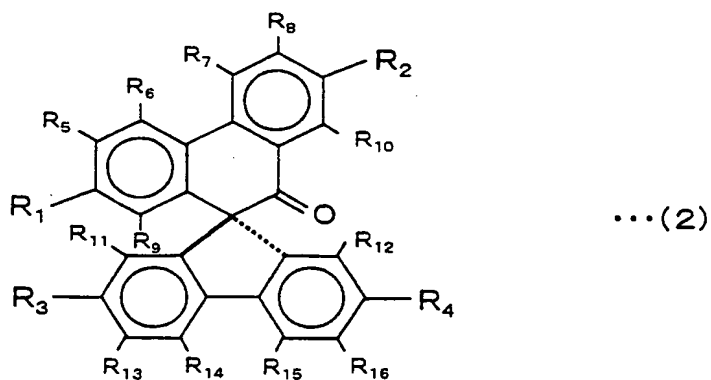
前記有機化合物層のうち少なくとも一層が下記の化学式(1)



(但し、式(1)中の[A]は、炭素原子2以上を有する構成、又は炭素原子1以上と所望置換基又は炭素以外の原子との組合せ構成、又は原子は介在せず2つのビフェニル誘導体が複数箇所直接接続している構成のいずれかを意味する。)

で表される有機化合物を含む。

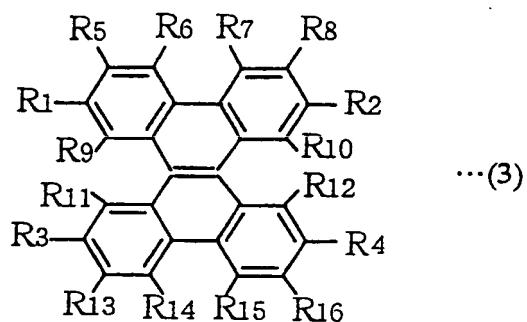
2. 陽極と陰極とこれらに挟持された一層または複数の有機化合物層より構成される有機電界発光素子において、前記有機化合物層のうち少なくとも一層が下記の化学式(2)



で表される有機化合物を含む。

3. 陽極と陰極と、及びこれらに挟持された一層または複数の有機化合物層を備える有機電界発光素子であり、

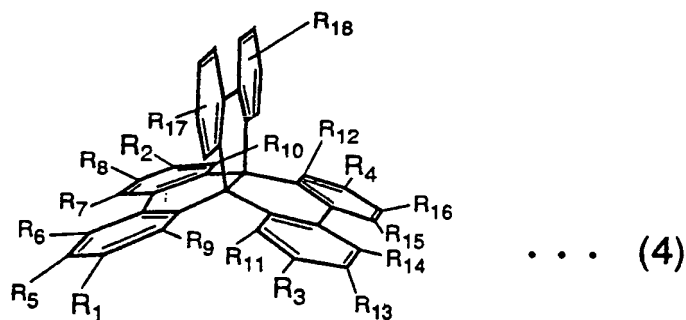
前記有機化合物層のうち少なくとも一層が下記の化学式 (3)



で表される有機化合物を含む。

4. 陽極と陰極と、及びこれらに挟持された一層または複数の有機化合物層を備える有機電界発光素子であり、

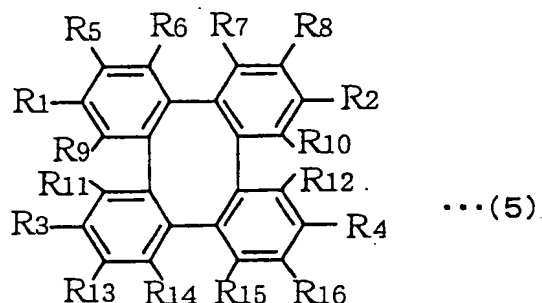
前記有機化合物層のうち少なくとも一層が下記の化学式 (4)



で表される有機化合物を含む。

5. 陽極と陰極と、及びこれらに挟持された一層または複数の有機化合物層を備える有機電界発光素子であり、

前記有機化合物層のうち少なくとも一層が下記の化学式 (5)



で表される有機化合物を含む。

6. 請求の範囲第1項から第5項のいずれか一つに記載の有機電界発光素子において、

前記化学式 (1) から前記化学式 (5) のいずれかで示される有機化合物を電子輸送材料として用いる。

7. 請求の範囲第1項から第5項のいずれか一つに記載の有機電界発光素子において、

前記化学式 (1) から前記化学式 (5) のいずれかで示される有機化合物を正孔輸送材料として用いる。

8. 請求の範囲第1項から第4項のいずれか一つに記載の有機電界発光素子において、

前記化学式 (1) から前記化学式 (4) のいずれかで示される有機化合物を正孔輸送機能を備えた発光層材料として用いる。

9. 請求の範囲第1項から第4項のいずれか一つに記載の有機電界発光素子において、

前記化学式(1)から前記化学式(4)までのいずれかで示される有機化合物を、ホスト材料中にドーピング材料が注入されて構成される発光層中の前記ホスト材料として用いる。

10. 請求の範囲第1項から第4項のいずれか一つに記載の有機電界発光素子において、

前記化学式(1)から前記化学式(4)までのいずれかで示される有機化合物を第1発光層の発光材料に含む第1発光層と、該第1の発光層とは別の材料を含む第2発光層とを備え、前記第1発光層からの光と前記第2発光層からの光との混合光を素子発光光として用いる。

図1

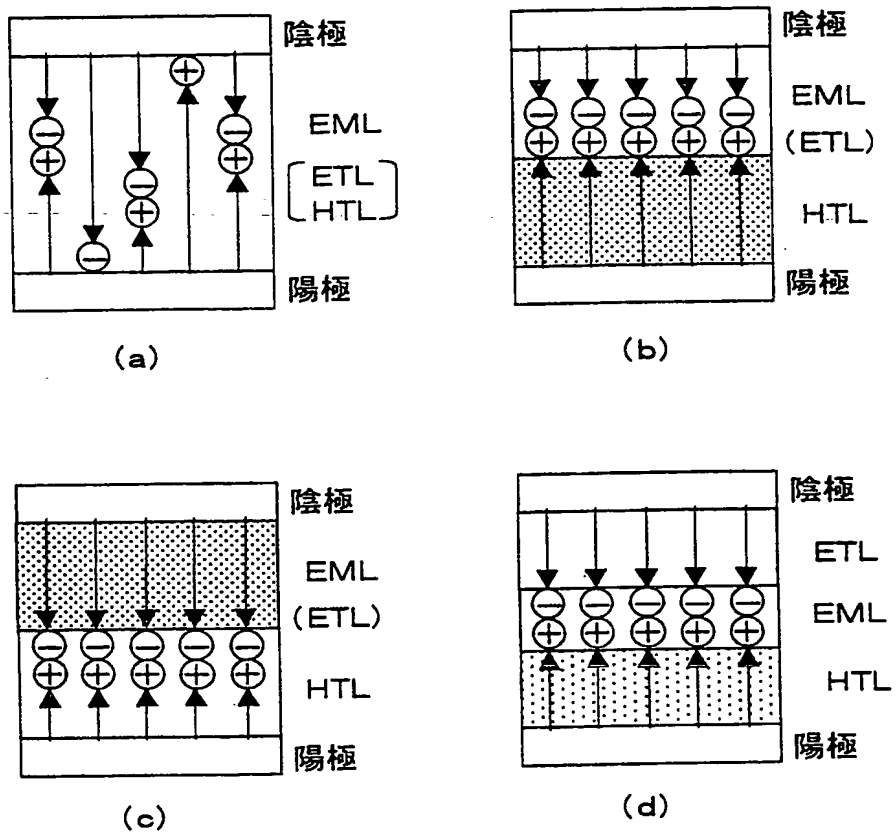


図2

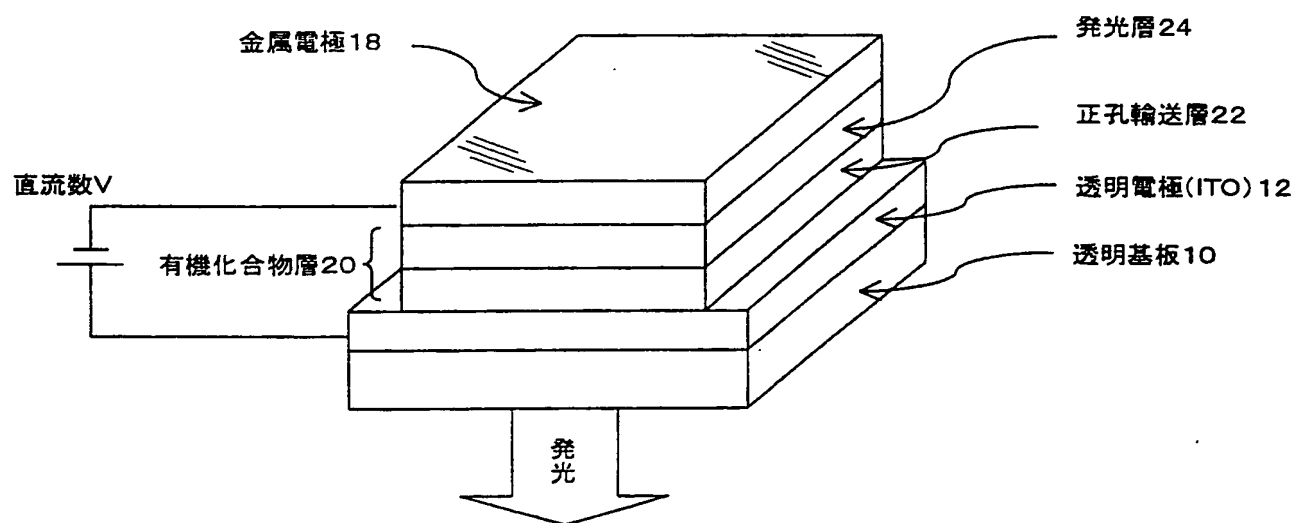


図3

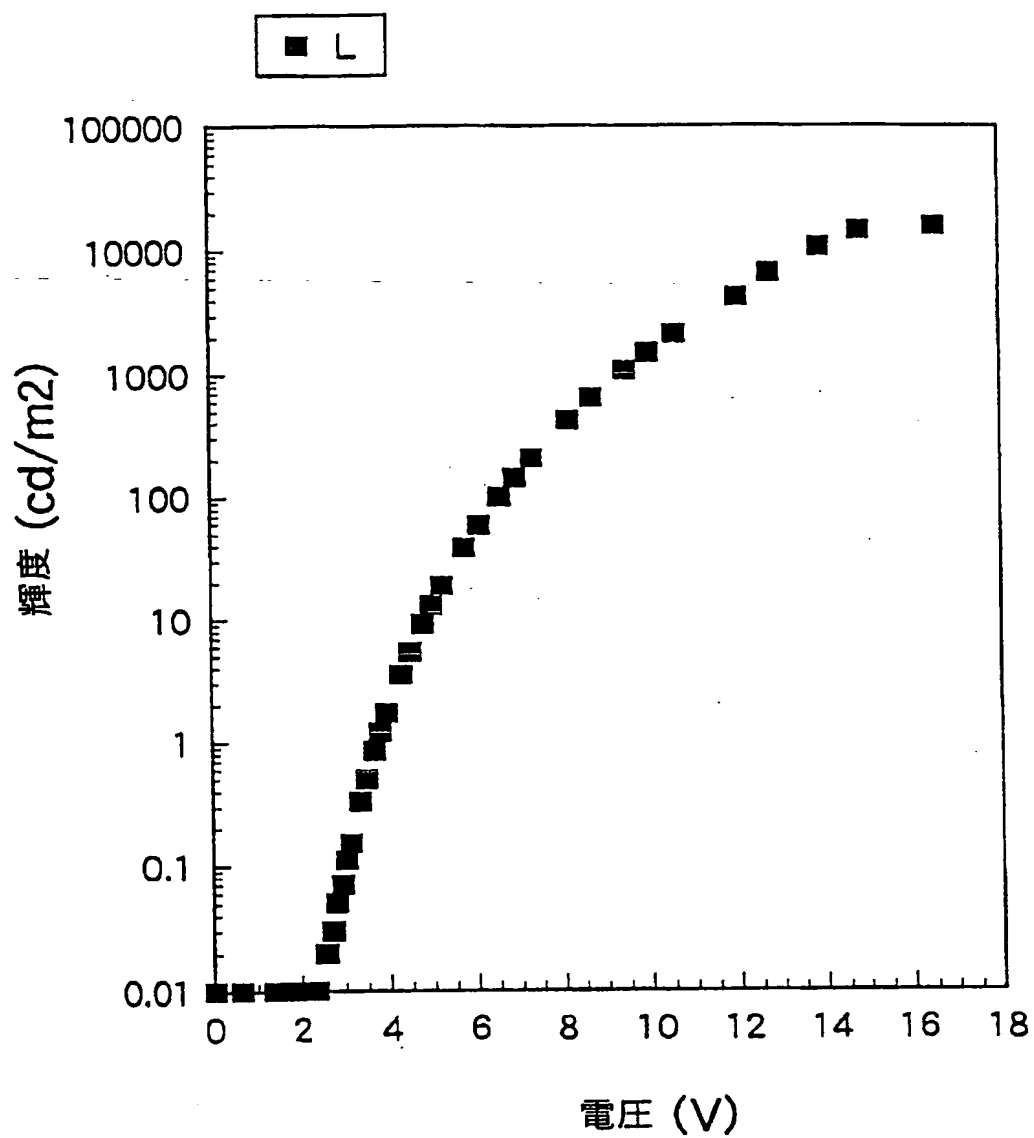


図4

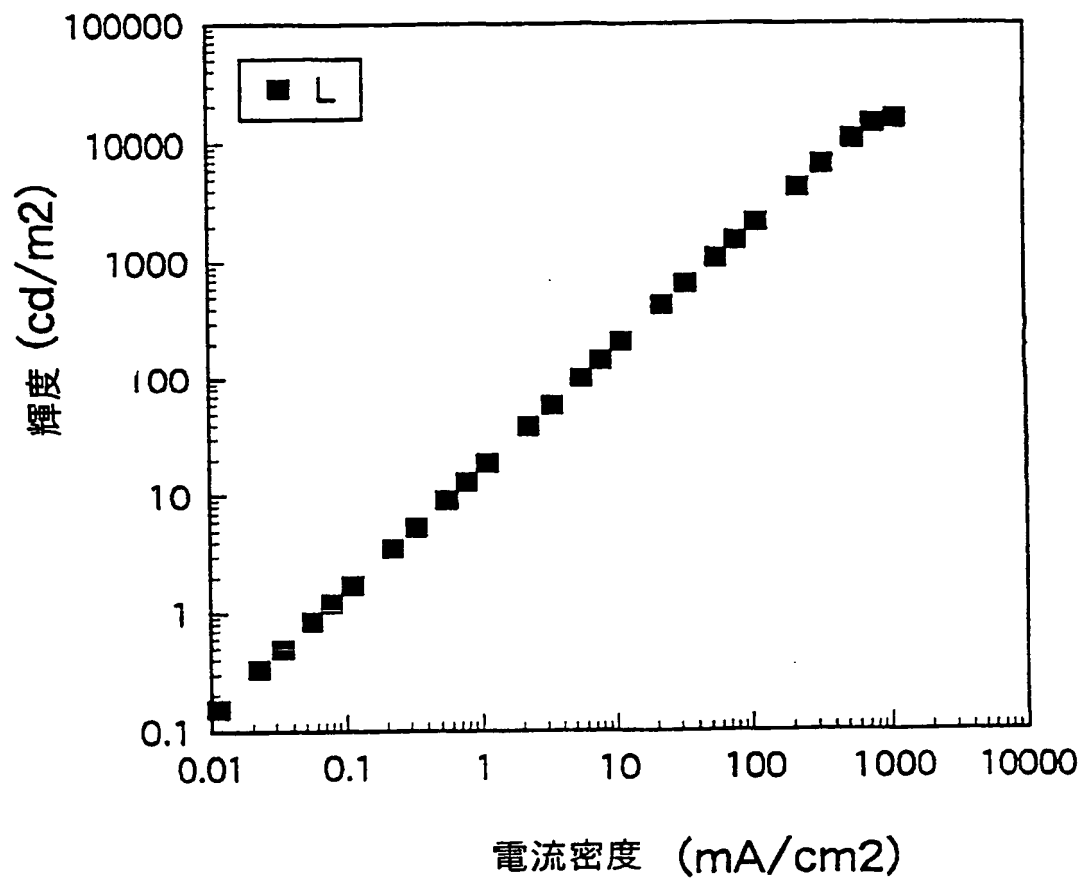


図5

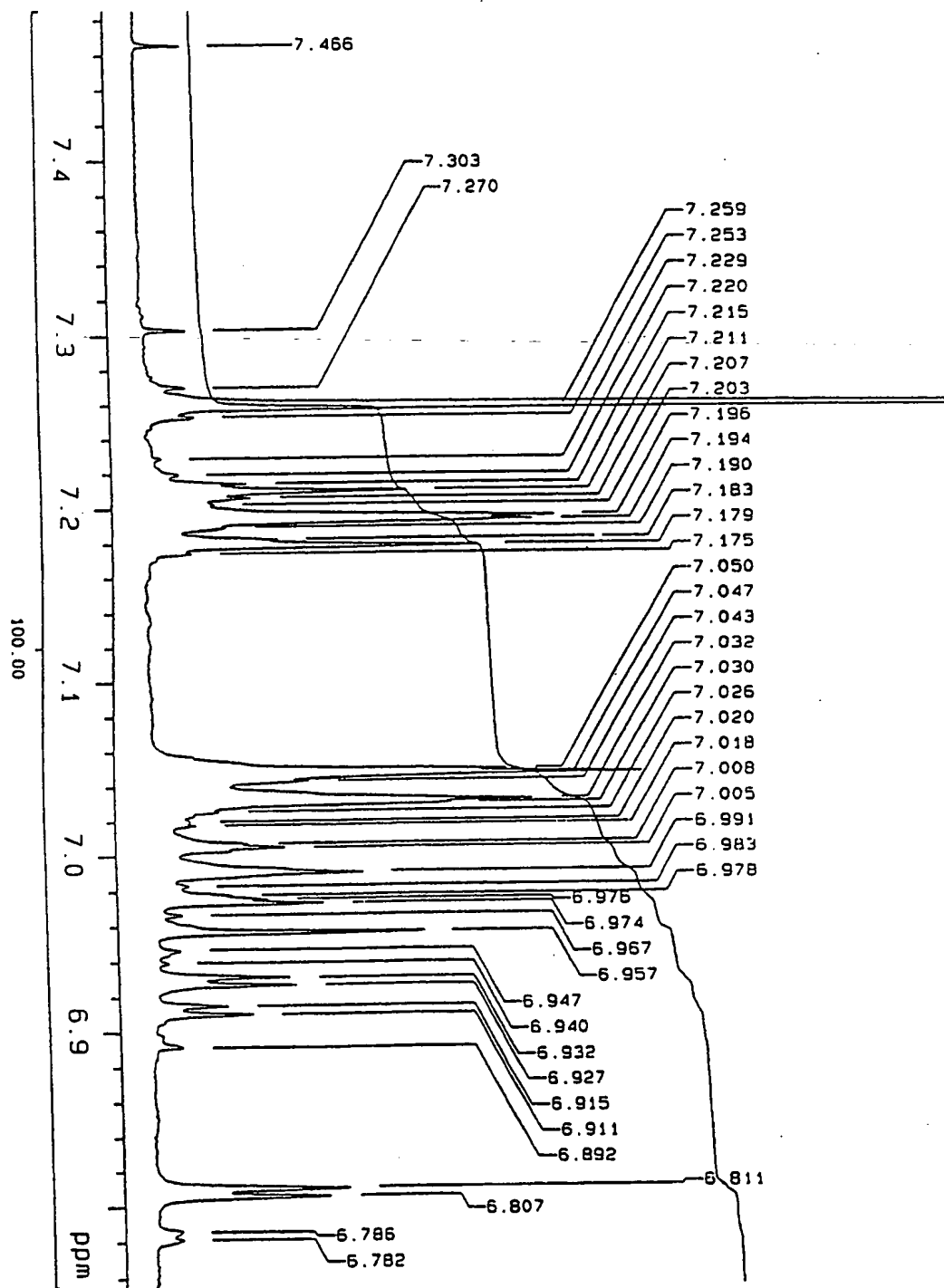


図6

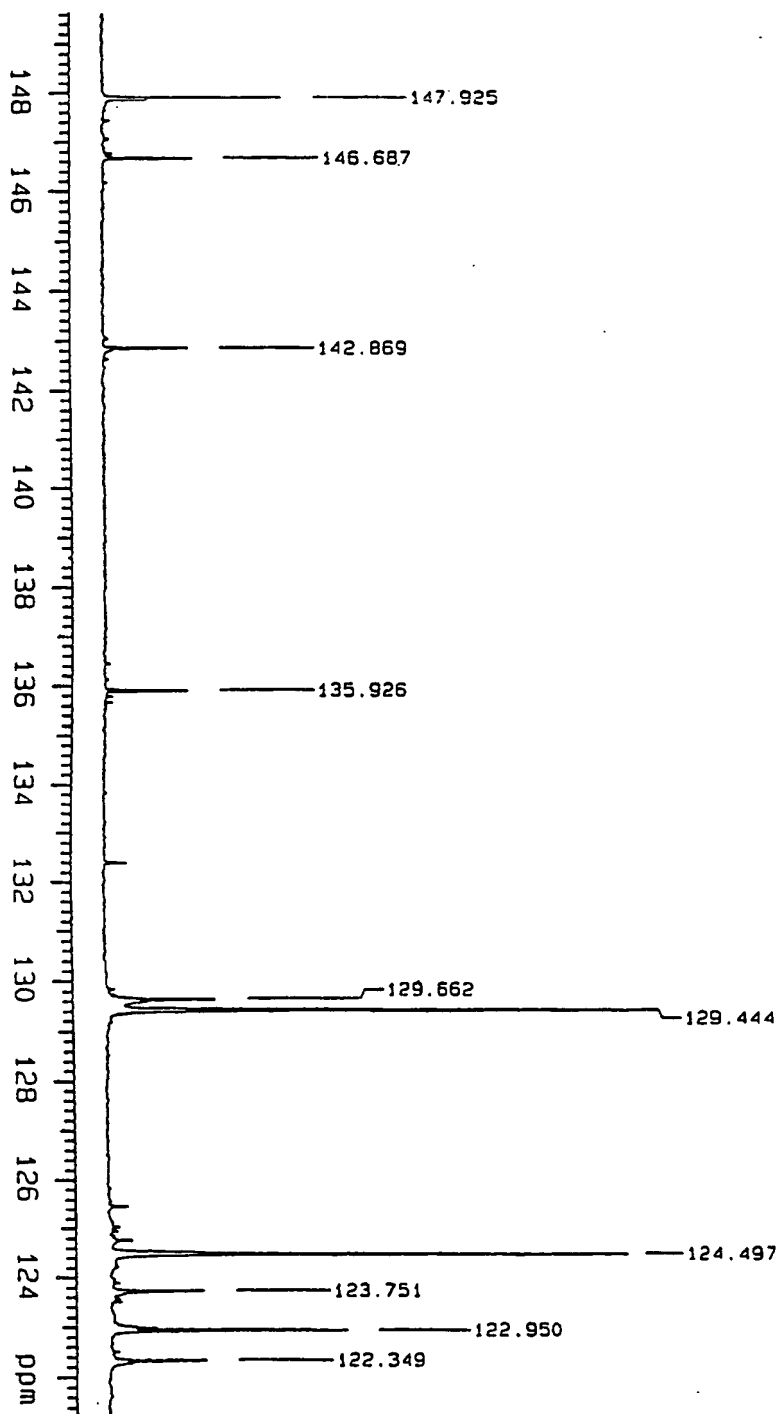


図7

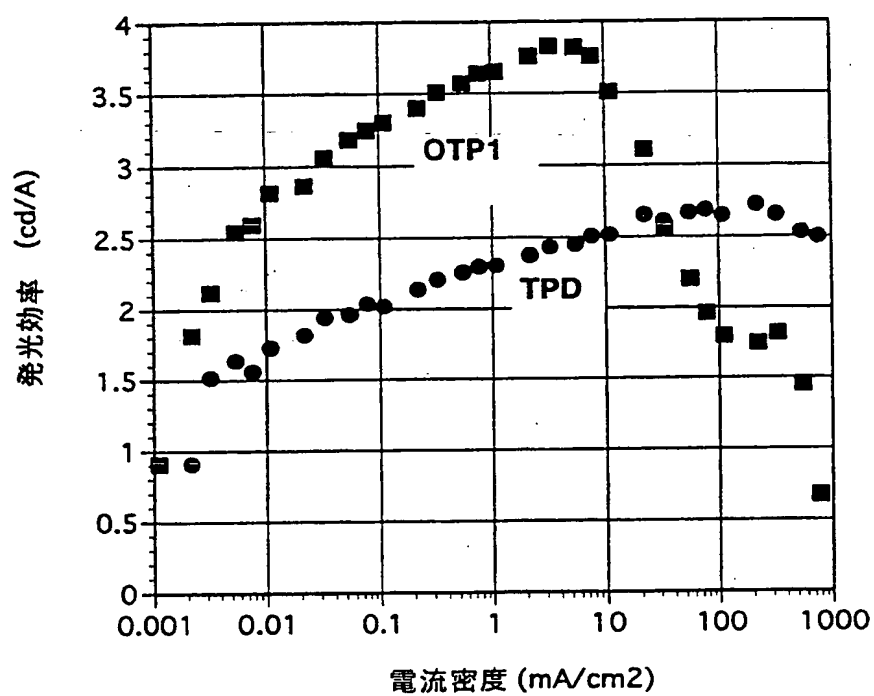
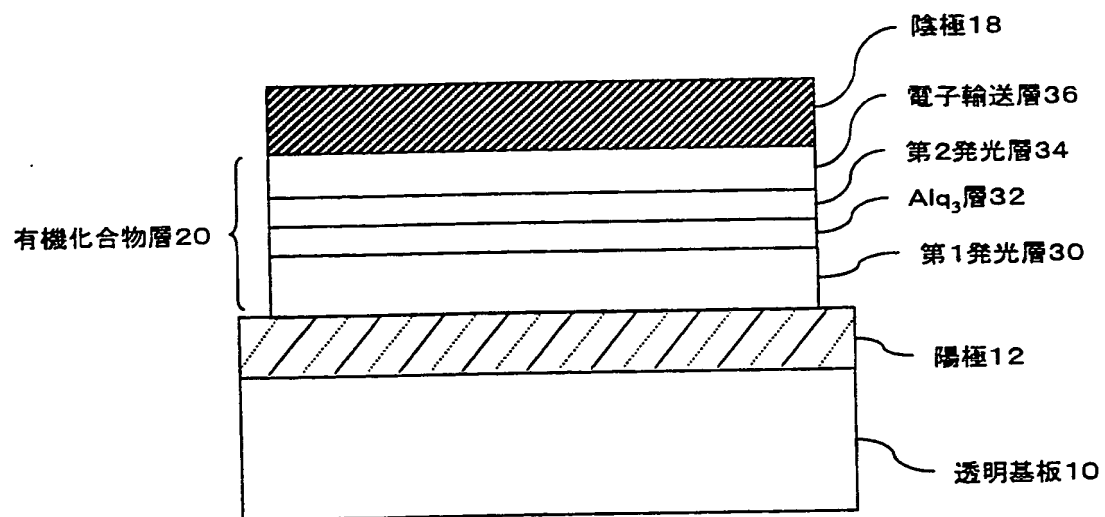


図8



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/06290

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C09K11/06, H05B33/14, H05B33/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C09K11/06, H05B33/14, H05B33/22

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CA (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	JP, 11-273863, A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 08 October, 1999 (08.10.99), Claims (Family: none)	1, 6-10
A	EP, 676461, A3 (Hoechst A.-G), 23 July, 1997 (23.07.97) & US, 5840217, A & JP, 7-278537, A	1-10
X	WO, 96/17035, A1 (Hoechst A.-G), 06 June, 1996 (06.06.96) & JP, 10-509996, A	1, 6-10
P, X	JP, 11-54284, A (Canon Inc.), 26 February, 1999 (26.02.99), Claims (Family: none)	1, 6-10
X	JP, 10-168443, A (Sanyo Shinku Kogyo K.K.), 23 June, 1998 (23.06.98), Page 2, left column (Family: none)	1, 6-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
25 January, 2000 (25.01.00)

Date of mailing of the international search report
08 February, 2000 (08.02.00)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/06290

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 7-286170, A (Toray Industries, Inc.), 31 October, 1995 (31.10.95), Claims (Family: none)	1, 6-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/06290

Note: The symbols, such as R1, in the chemical formula in the claim are not defined.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C09K11/06、H05B33/14、H05B33/22

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C09K11/06、H05B33/14、H05B33/22

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA (STN), REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P、A	JP, 11-273863, A (株式会社豊田中央研究所) 8. 10月. 1999 (08. 10. 99)、特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-10
A	EP, 676461, A3 (Hoechst A. -G) 23. 7月. 1997 (23. 07. 97) & US, 5840217, A & JP, 7-278537, A	1-10
X	WO, 96/17035, A1 (Hoechst A. -G) 6. 6月. 1996 (06. 06. 96) & JP, 10-509996, A	1, 6-10
P、X	JP, 11-54284, A (キャノン株式会社) 26. 2月. 1999 (26. 02. 99)、特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1, 6-10

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

25. 01. 00

国際調査報告の発送日

08.02.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

渡辺 陽子

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

4 V 9279

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 10-168443, A(三容真空工業株式会社)23. 6月. 1998 (23. 06. 98)、 第2ページ左欄 (ファミリーなし)	1, 6 - 1 0
X	JP, 7-286170, A(東レ株式会社)31. 10. 1995 (31. 10. 95)、特許請求の 範囲 (ファミリーなし)	1, 6 - 1 0

請求の範囲における化学式のR 1等の記号の意味が規定されていないことに注意された
い。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☒ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINE(S) OR MARK(S) ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)